markings in another copy

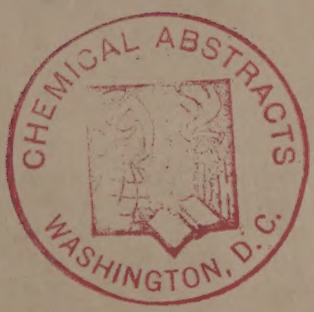
Bull. acad. sci. U.R.S.S.

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Classe sci. chim.

ОТДЕЛЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ НАУК



6

НОЯБРЬ-ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1952

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *И. Н. НАЗАРОВ* (зам. редактора), *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН* (секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

CHEMICAL ABSTRACTS WASHINGTON D.C.

К НОВЫМ УСПЕХАМ СОВЕТСКОЙ ХИМИИ

Выход в свет гениального произведения товарища Сталина «Экономические проблемы социализма в СССР» и состоявшийся XIX съезд Коммунистической партии Советского Союза явились большими событиями в жизни нашей страны. Решения и материалы XIX съезда партии, речь товарища Сталина, являющиеся боевой программой действия, имеющей большое историческое и международное значение, вдохновляют партию и весь советский народ на самоотверженную борьбу за новые выдающиеся успехи в строительстве коммунизма.

Произведение товарища Сталина «Экономические проблемы социализма в СССР» посвящено коренным вопросам политической экономии социализма. В нем товарищ Сталин с убедительной силой и простотой сформулировал экономические законы социализма и определил основные условия постепенного перехода от социализма к коммунизму. Величайшее значение имеет открытие товарищем Сталиным важнейших экономических законов социализма. «Существенные черты и требования основного экономического закона социализма,— учит товарищ Сталин,— можно было бы сформулировать примерно таким образом: обеспечение максимального удовлетворения постоянно растущих материальных и культурных потребностей всего общества путём непрерывного роста и совершенствования социалистического производства на базе высшей техники» *. В этом определении вскрыта самая сущность социализма. Для того чтобы совершить действительный переход от социализма к коммунизму, товарищ Сталин указал на необходимость осуществления трех основных предварительных условий. Необходимо, во-первых, прочно обеспечить непрерывный рост всего общественного производства с преимущественным ростом производства средств производства. Необходимо, во-вторых, путем постепенных переходов, осуществляемых с выгодой для колхозов и, следовательно, для всего общества, поднять колхозную собственность до уровня общенародной собственности, а товарное обращение заменить системой продуктообмена. Наконец, в-третьих, необходимо добиться такого культурного роста общества, который бы обеспечил всем его членам всестороннее развитие их физических и умственных способностей.

Осуществление условий, указанных товарищем Сталиным в работе «Экономические проблемы социализма в СССР»,— дело всего советского народа, победоносно строящего коммунизм под руководством Коммунистической партии во главе с великим вождем и учителем товарищем Сталиным.

В принятом XIX съездом партии Уставе Коммунистической партии Советского Союза сказано: «Ныне главные задачи Коммунистической партии Советского Союза состоят в том, чтобы построить коммунистическое общество путём постепенного перехода от социализма к коммунизму, непрерывно повышать материальный и культурный уровень общества, воспитывать членов общества в духе интернационализма и установления братских связей с трудящимися всех стран, всемерно укреплять активную оборону Советской Родины от агрессивных действий её врагов»**.

---

* И. Сталин, Экономические проблемы социализма в СССР, Госполитиздат, 1952, стр. 40.

** «Устав Коммунистической партии Советского Союза», Изд-во «Правда», 1952, 1.

Для людей советской науки нет высшей чести, как принять самое активное участие в этом великом деле. Главнейший долг советских ученых-химиков — способствовать непрерывному росту всего общественного производства, всемерно содействовать культурному росту общества.

Директивы XIX съезда партии по пятилетнему плану развития СССР содержат основные положения работы товарища Сталина по экономическим проблемам социализма в СССР. Пятый пятилетний план на 1951—1955 гг. означает новый крупный шаг вперед на пути развития нашей страны к коммунизму.

Велики и ответственны задачи, стоящие перед советскими учеными-химиками в деле осуществления этих директив. Достаточно сказать, что рост производства важнейших химических продуктов выражается в таких размерах: соды каустической на 79%, соды кальцинированной — 84%, минеральных удобрений — 88%, каучука синтетического — 82%, цемента в 2,2 раза. Предусмотрено значительное расширение производства цветных металлов. Производство рафинированной меди намечено увеличить на 90%, свинца—в 2,7 раза, алюминия—не менее чем в 2,6 раза, цинка—в 2,5 раза, никеля на — 53% и олова на 80%.

В связи с увеличением в текущем пятилетии общей мощности электростанций и ввода в действие таких крупных гидроэлектростанций, как Куйбышевская, Горьковская, Усть-Каменогорская, особенно в связи с началом работ по использованию энергетических ресурсов р. Ангары, ставится вопрос об использовании местных источников сырья для алюминиевой, химической и других отраслей промышленности.

В пятилетнем плане развития СССР большое значение уделяется увеличению мощности заводов для первичной обработки нефти, дальнейшему развитию газовой промышленности. Намечено расширение использования газа не только для бытовых нужд, но и для применения его в качестве автомобильного топлива и для получения из газа химических продуктов. В директивах XIX съезда партии указано на важность задачи машиностроения для обеспечения химической промышленности.

Перед химической промышленностью ставится задача обеспечения наиболее высоких темпов роста производства минеральных удобрений, соды и синтетического каучука. Особое внимание уделяется всемерному развитию производства каучука на базе использования нефтяных газов.

Наряду с производством основных химических продуктов предусмотрено увеличение производства пластических масс, красителей, сырья для искусственного шелка и расширение ассортимента других химических продуктов. Большие задачи стоят и перед бумажной, лесохимической и гидролизной промышленностями.

Непрерывный рост социалистического производства и повышение производительности общественного труда должны вызвать увеличение национального дохода СССР за пятилетие не менее чем на 60%.

В директивах XIX съезда партии по пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 гг. специально поставлена задача перед советскими научными учреждениями: «Улучшить работу научно-исследовательских институтов и научную работу высших учебных заведений, полнее использовать научные силы для решения важнейших вопросов развития народного хозяйства, обобщения передового опыта, обеспечивая широкое практическое применение научных открытий. Всемерно содействовать учёным в разработке ими теоретических проблем во всех областях знания и укреплять связь науки с производством»*.

В отчетном докладе Центрального Комитета ВКП(б) XIX съезду партии Г. М. Маленков указал, что в борьбе за дальнейший технический прогресс большая роль принадлежит нашей науке, которая своими откры-

* Директивы XIX съезда партии по пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 годы, Госполитиздат, 1952, стр. 28.

тиями помогает советскому народу полнее раскрывать и лучше использовать богатства нашей страны. Перед советской наукой партия поставила определенную задачу: «Развивать дальше передовую советскую науку с задачей занять первое место в мировой науке. Направлять усилия учёных на более быстрое решение научных проблем использования громадных природных ресурсов нашей страны. Укреплять творческое содружество науки с производством, имея в виду, что это содружество обогащает науку опытом практики, а практическим работникам помогает быстрее решать стоящие перед ними задачи».*

Химические институты Академии Наук СССР развивают свою работу в соответствии с пятым пятилетним планом. Основная масса сотрудников этих институтов участвует в разрешении главнейших теоретических проблем химической науки и в решении важнейших вопросов развития народного хозяйства. Необходимо проводить целесообразную координацию научно-исследовательских работ как в системе Академии Наук СССР, так и в рамках научных учреждений Советского Союза. Главнейшим условием для лучшего решения важных вопросов является концентрация научных сил вокруг узловых проблем.

Наряду с разработкой теоретических вопросов химии институты Отделения химических наук должны еще смелее и полнее применять свои открытия в народном хозяйстве. К числу теоретических проблем, которые должны занять ведущее место в химических институтах, принадлежит теория химического строения. Не менее важна теоретическая разработка проблемы о скорости течения химических процессов и проблемы реакционной способности соединений, термодинамики химических реакций, исследования в области природных и синтетических высокомолекулярных соединений в направлении установления связи между физическими свойствами и химическим строением этих веществ. Должно быть уделено значительно бóльшее внимание вопросам изучения химии белка и биогенных соединений.

Современные физические и химические методы изучения, в частности применение радиоактивных и стабильных изотопов элементов, развитие метода «меченых атомов» должны все шире внедряться в практику научных исследований.

Перед советскими химиками, в сотрудничестве с учеными других специальностей, стоит задача глубокой разработки теоретических проблем и обобщений фундаментального характера. Одним из этапов этих работ должно быть издание монографий по главнейшим областям химии.

Советское правительство и партия уделяют большое внимание работе ученых. Ни в одной стране нет стóль благоприятных условий для расцвета науки, какие созданы в нашей стране. Достаточно указать, что сеть научно-исследовательских институтов, лабораторий и других научных учреждений СССР, как указал в докладе XIX съезду партии Г. М. Маленков, увеличилась с 1560 в 1939 г. до 2900 в начале 1952 г., а количество научных работников за этот период увеличилось вдвое. За прошедшее пятилетие государственные расходы на развитие науки составили 47,2 миллиарда рублей.

В докладе Г. М. Маленкова указывается, что в результате указаний ЦК партии во многих областях науки были вскрыты чуждые советским людям нравы и традиции, выявлены факты кастовой замкнутости и нетерпимого отношения к критике. Были разоблачены и разбиты различные проявления буржуазной идеологии и всякого рода вульгаризаторские извращения: «Известные дискуссии по философии, биологии, физиологии, языкознанию, политической экономии вскрыли серьёзные идеологические прорехи в различных областях науки, дали толчок к раз-

* Г. Маленков, Отчетный доклад XIX съезду партии о работе Центрального Комитета ВКП(б), Госполитиздат, 1952, стр. 78.

вёртыванию критики и борьбы мнений, сыграли важную роль в деле развития науки. Разгромлен аракчеевский режим, существовавший на многих участках научного фронта. Однако в ряде отраслей науки ещё полностью не ликвидирована монополия отдельных групп учёных, оттирающих растущие свежие силы, ограждающих себя от критики и пытающихся решать научные вопросы административным путём. Ни одна отрасль науки не может успешно развиваться в затхлой атмосфере взаимного восхваления и замалчивания ошибок; попытки утвердить монополию отдельных групп учёных неизбежно порождают застой и загнивание в науке»*.

В области химической науки рядом советских ученых были также допущены серьезные ошибки, касающиеся теории химического строения. Прошедшая в 1951 г. дискуссия о состоянии теории строения в органической химии вскрыла идеологические ошибки и наметила пути для дальнейшего плодотворного развития материалистической теории А. М. Бутлерова. Необходимо и дальше добиваться такого положения, чтобы важнейшие вопросы теории в различных областях химии развивались на основе передовых идей, на основе диалектического материализма.

Советская химическая наука в своем развитии опиралась на замечательные традиции, созданные Ломоносовым, Менделеевым, Бутлеровым и другими русскими учеными. Многочисленные высококвалифицированные кадры советских химиков своей творческой работой доказали, что они способны решать крупнейшие задачи, которые Родина и партия выдвигают перед химической наукой.

Воодушевленные решениями XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза, ученые-химики вместе с народом нашей страны уверенно идут к победе коммунизма под водительством нашего вождя и учителя, гениального зодчего коммунизма, любимого товарища Сталина.

---

* Г. Маленков, Отчетный доклад XIX съезду партии о работе Центрального Комитета ВКП(б), Госполитиздат, 1952, стр. 95.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ГАЗОВ

СООБЩЕНИЕ 2. АДСОРБЦИЯ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА НА АКТИВНОМ УГЛЕ

1. ВВЕДЕНИЕ

В нашем первом сообщении [1], посвященном адсорбции смеси газов, была подчеркнута акутальность и важность систематического исследования совместной адсорбции смесей газов на адсорбентах различной природы и структуры. Значение таких исследований состоит, во-первых, в том, что они позволяют расширить и углубить существующие теоретические представления о сущности адсорбционных явлений вообще, а, во-вторых, в том, что они необходимы (хотя и не всегда достаточны) для понимания и расчета важнейших практических применений адсорбционных явлений и, в частности, адсорбционного разделения смесей. Настоящее сообщение посвящено проведенному нами изучению совместной адсорбции пропилена и этилена на активном угле.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование совместной адсорбции этилена и пропилена проведено тем же методом и на той же установке, какие были применены нами при изучении совместной адсорбции этилена и двуокиси углерода [1]. Напомним, что этот метод состоит в объемном дозировании каждого из газов и измерении полного давления и состава равновесной газовой фазы, который определяется при помощи прецизионного газоанализатора, основанного на зависимости теплопроводности газовой смеси от ее состава и давления.

Подробное описание установки и схемы проведения опытов дано в первом сообщении [1]. Ограничимся здесь указаниями на те незначительные изменения, которые были внесены в установку. Основное внимание было обращено на стабилизацию работы газоанализатора. В этом направлении удалось добиться радикальных успехов, понизив до $\sim 90°$ температуру нагреваемой током нити газоанализатора. Нить газоанализатора сделана из платиновой проволоки сорта «экстра» диаметром 30μ. Сообразно с новым значением «холодного» сопротивления проволоки и выбранной новой «рабочей» температурой этой проволоки изменены постоянные сопротивления, образующие три остальных плеча моста Уитстона. В его настоящем виде газоанализатор обладает не только требуемой высокой чувствительностью (для смеси $C_2H_4 + C_3H_6$ газоанализатор чувствует изменение содержания каждого из газов в смеси на 0,05%), но и прекрасной стабильностью калибровочных кривых во времени.

Следующее изменение, внесенное в установку, состоит в том, что помимо общего воздушного термостата ампула с адсорбентом вместе с подводящими к ней трубками была погружена в водяной термостат, питаемый проточной водой из ультратермостата. Наличие этого термостата позволило проводить измерения адсорбции при различных температурах. Специальными опытами было проверено, что при существующей в установке скорости циркуляции газа, определяемой конструкцией и размерами стеклянного

циркуляционного насоса, порции газа, приходящие в непосредственный контакт с адсорбентом, успевают принять температуру водяного термостата.

Следует еще упомянуть, что были приняты меры к уменьшению тупиков, в которых не происходит принудительной циркуляции газа. Это мероприятие несколько сократило время установления адсорбционного равновесия.

Для исследования был взят образец того же гранулированного активного угля, что и в предыдущей работе. Этилен был получен и очищен методом, подробно описанным в сообщении 1 [1]. Насколько эффективен этот метод очистки и насколько хорошо были взяты средние пробы угля, видно из того, что изотерма адсорбции новой порции этилена на новой порции угля прекрасно совпадает с изотермой, приведенной в первом сообщении [1].

Пропилен был получен по несколько видоизмененному нами способу Сендерана [2] дегидратацией изопропилового спирта в присутствии расплавленного и предварительно обезвоженного бисульфата натрия при температуре 120—140°. Дегидратация производилась в круглодонной колбе на масляной бане с обратным холодильником. Изопропиловый спирт вводился через делительную воронку. Выделяющийся газ проходил через две промывалки с 10- и 50-%-ными растворами KOH и собирался в газометр. Из газометра пропилен вымораживался жидким азотом в специальную ампулу, откуда он снова перегонялся в газометр. При этом в газометр собиралась только фракция, кипящая в интервале 1—2°. Начальные и конечные порции пропилена отбрасывались. Эта операция повторялась несколько раз, причем последний раз газ пропускался через прокаленный хлористый кальций и фосфорный ангидрид и собирался не в газометр, а в охлаждаемую жидким азотом ампулу, припаянную к адсорбционной установке. После длительной откачки установки пропилен переводился в резервуар для хранения, причем на пути он подвергался окончательной очистке, состоявшей в пропускании через колонку с предварительно прокаленным и откачанным активным углем и силикагелем. Последняя операция подробно описана в первом сообщении[1].

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При помощи описанной методики были произведены измерения адсорбции чистых компонентов — этилена и пропилена на активном угле при температурах 7 и 25° в интервале давлений от 0 до 760 мм рт. ст. — для этилена и от 0 до 300 мм рт. ст. — для пропилена, а также измерения адсорбции смеси этих газов при тех же температурах и в интервале суммарных давлений от 0 до 300 мм рт. ст. во всем интервале составов равновесной газовой фазы.

Так как в литературе почти отсутствуют численные данные по адсорбции смесей газов и так как подобные данные необходимы для проверки тех или иных теоретических положений, относящихся к адсорбции смесей, то мы считаем полезным привести полученные нами экспериментальные результаты в форме таблиц.

В табл. 1—4, как и во всем последующем изложении, индекс «1» относится к менее адсорбируемому газу — этилену, а индекс «2» — к более адсорбируемому газу—пропилену, причем давления p даны в мм рт. ст., а величины адорсбции a в мМ/г.

При изучении адсорбции смеси каждая серия измерений начиналась с введения в систему измеренной порции пропилена. После измерения равновесных значений a и p в систему последовательно вводились порции этилена, а содержание пропилена оставалось неизменным. В табл. 3 и 4 каждая такая серия измерений начинается с парциального давления этилена $p_1 = 0$.

Таблица 1

Адсорбция этилена при температурах 7 и 25°

p_1	a_1	p_1	a_1
	$t = 7°$		
4,5	0,214	90,6	1,089
10,2	0,349	115,9	1,218
19,7	0,505	147,6	1,359
28,4	0,615	183,7	1,500
38,7	0,721	237,0	1,667
48,8	0,805	290,3	1,813
61,0	0,898	338,3	1,928
68,8	0,957		
	$t = 25°$		
4,1	0,093	137,6	0,938
6,2	0,137	161,5	1,017
9,4	0,193	204,6	1,138
12,6	0,228	220,5	1,179
16,1	0,278	268,3	1,292
22,1	0,345	330,2	1,420
36,0	0,460	381,2	1,501
48,0	0,545	494,0	1,686
64,0	0,631	579,4	1,804
75,6	0,687	679,5	1,928
91,0	0,767	771,3	2,030
104,2	0,810		

Таблица 2

Адсорбция пропилена при температурах 7 и 25°

p_2	a_2	p_2	a_2
	$t = 7°$		
0,2	0,161	80,0	2,422
1,8	0,619	95,0	2,525
7,6	1,149	104,0	2,573
17,5	1,542	138,0	2,732
18,7	1,590	173,7	2,863
25,4	1,751	214,8	2,987
33,9	1,915	220,7	3,005
34,7	1,927	254,5	3,086
46,4	2,092	292,2	3,164
58,0	2,234	333,8	3,240
	$t = 25°$		
3,3	0,570	104,1	2,081
7,6	0,802	121,5	2,175
8,3	0,828	139,9	2,260
15,8	1,081	188,6	2,439
25,3	1,296	192,0	2,435
38,0	1,504	237,0	2,585
39,8	1,521	252,5	2,611
54,4	1,703	256,5	2,621
73,5	1,878	280,2	2,679
77,3	1,904	325,5	2,760

Таблица 3

Совместная адсорбция этилена и пропилена при 7°

p_1	p_2	a_1	a_2	p_1	p_2	a_1	a_2
0	17,5	0	1,542	88,0	69,9	0,201	2,223
10,9	17,8	0,052	1,542	123,8	75,2	0,271	2,218
30,4	19,3	0,137	1,541	184,7	83,8	0,373	2,209
82,2	22,9	0,315	1,540	229,3	90,1	0,441	2,203
114,3	25,9	0,426	1,534	0	95,0	0	2,525
176,2	29,1	0,579	1,531	28,5	100,4	0,052	2,520
270,3	36,2	0,777	1,525	67,2	108,8	0,122	2,512
0	33,9	0	1,915	116,6	116,6	0,194	2,504
11,1	35,6	0,040	1,913	173,5	128,3	0,278	2,493
32,1	37,6	0,108	1,911	0	138,0	0	2,732
58,5	40,7	0,185	1,908	29,1	142,2	0,042	2,728
102,8	45,3	0,295	1,904	57,5	150,2	0,090	2,720
151,3	49,6	0,400	1,900	95,5	156,5	0,137	2,714
203,8	56,2	0,506	1,894	157,7	168,7	0,216	2,703
250,3	60,2	0,584	1,890	0	220,7	0	3,005
0	58,0	0	2,234	20,3	224,5	0,024	2,994
14,1	59,4	0,038	2,233	75,2	235,6	0,085	2,983
27,3	61,7	0,072	2,230				

Таблица 4

Совместная адсорбция этилена и пропилена при 25°

p_1	p_2	a_1	a_2	p_1	p_2	a_1	a_2
0	7,6	0	0,802	46,9	82,2	0,094	1,870
17,8	8,2	0,092	0,801	87,1	86,0	0,159	1,866
52,0	10,0	0,236	0,800	148,0	93,9	0,254	1,859
115,3	13,7	0,452	0,796	213,6	101,5	0,343	1,852
207,9	17,3	0,686	0,793	0	121,5	0	2,175
269,0	20,2	0,814	0,790	20,1	124,2	0,032	2,172
0	39,8	0	1,521	39,2	127,5	0,061	2,169
17,1	40,8	0,046	1,520	120,3	142,4	0,172	2,155
47,7	43,7	0,121	1,518	169,0	148,6	0,229	2,149
126,3	49,9	0,275	1,516	0	192,0	0	2,435
173,7	54,8	0,371	1,507	35,3	200,0	0,046	2,427
259,0	61,1	0,503	1,502	88,1	210,5	0,106	2,417
0	73,5	0	1,878	0	256,5	0	2,621
17,0	77,2	0,035	1,874	35,7	266,8	0,036	2,612

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

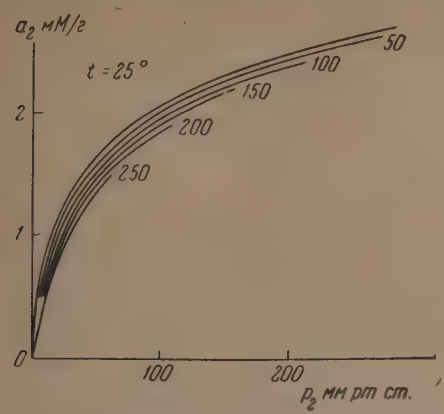
В общих чертах адсорбция смесей этилена и пропилена на активном угле очень напоминает ранее изученный нами случай совместной адсорбции этилена в двуокиси углерода [1]. Напомним, что при изображении экспериментальных данных по адсорбции бинарной смеси газов мы откладываем по двум координатным осям равновесные парциальные давления обоих газов p_1 и p_2, а по третьей координатной оси — величины адсорбции каждого компонента, a_1 и a_2, а также величину суммарной адсорбции $a_{12} = a_1 + a_2$.

Для обеих изученных температур (7 и 25°) поверхности адсорбции этилена, $a_1 = f_1(p_1, p_2)$, и пропилена, $a_2 = f_2(p_1, p_2)$, а также поверхность суммарной адсорбции, $a_{12} = f_3(p_1, p_2)$, изображение которых мы не приводим из-за недостатка места, имеют почти совершенно такой же вид, как и соответствующие поверхности для системы CO_2—C_2H_4. Некоторые различия, повидимому, обусловлены большей близостью природы молекул C_2H_4 и C_3H_6 по сравнению с молекулами C_2H_4 и CO_2 и большей разницей в адсорбируемости пропилена и этилена по сравнению с различием адсорбируемости этилена и двуокиси углерода.

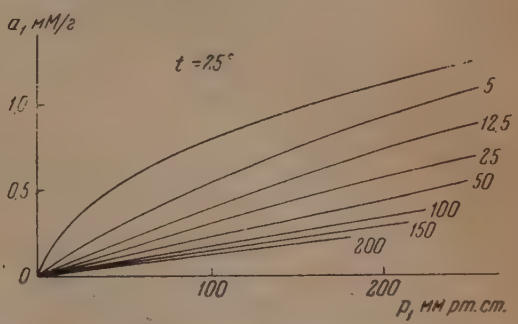
Результаты, полученные для системы C_2H_4—C_3H_6, находятся в полном соответствии с важнейшими качественными выводами, сделанными на основании анализа поведения системы CO_2—C_2H_4.

На фиг. 1 для температуры 25° изображены сечения поверхности адсорбции пропилена $a_2 = f_2(p_1, p_2)$ плоскостями $p_1 = \text{const}$ при значениях парциального давления этилена 0; 50; 100; 200 и 250 мм рт. ст. Как видно из фиг. 1, менее адсорбируемый этилен даже при больших концентрациях в газовой фазе сравнительно мало уменьшает адсорбцию пропилена и почти не изменяет формы его изотермы адсорбции. Совершенно иначе влияет пропилен на адсорбцию этилена, как это видно из фиг. 2, на которой для температуры 25° изображены сечения поверхности адсорбции этилена, $a_1 = f_1(p_1, p_2)$, плоскостями $p_2 = \text{const}$, соответствующими парциальным давлениям пропилена 0; 5; 12,5; 25; 50; 100; 150 и 200 мм рт. ст. Даже весьма малые концентрации пропилена в газовой фазе сильно подавляют адсорбцию этилена и резко изменяют форму изотермы адсорбции этого компонента смеси. Уже при $p_2 = 5$ мм рт. ст. изотерма адсорбции этилена становится гораздо менее выпуклой, а при парциальном давлении пропилена, равном 50 мм рт. ст., изотерма адсорбции этилена в изученной области оказывается почти линейной, т. е. происходит расширение области Генри. Совершенно такой же характер имеют соответствующие сечения при температуре 7°.

С фактом подобного «выпрямления» изотермы адсорбции менее адсорбируемого компонента мы встретились впервые при изучении системы CO_2—C_2H_4 и качественно объяснили его с точки зрения представления о неоднородности поверхности угля. Как мы увидим ниже, эта точка зрения получает дальнейшее подтверждение при рассмотрении вопроса о теплотах адсорбции смеси газов.



Фиг. 1. Сечение поверхности $a_2 = f_2(p_1, p_2)$ плоскостями p = const



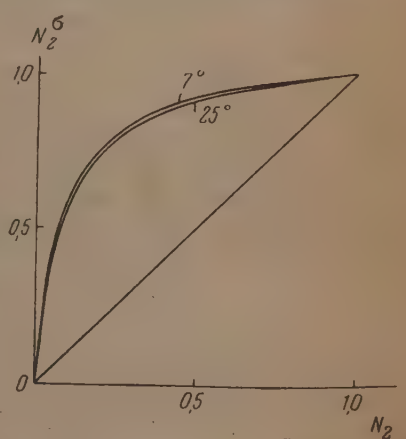
Фиг. 2. Сечения поверхности $a_1 = f_1(p_1, p_2)$ плоскостями p_2 = const

Для характеристики избирательности адсорбции более адсорбируемого компонента, мы ввели раньше [1] так называемый коэффициент избирательности α_2, определяемый выражением:

$$\alpha_2 = \frac{N_2^\sigma N_1}{N_1^\sigma N_2} = \frac{N_2^\sigma}{N_1^\sigma} \cdot \frac{p_1}{p_2} = \frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{p_1}{p_2}, \qquad (1)$$

где N_2^σ, N_1^σ и N_2, N_1 — молярные доли обоих компонентов в адсорбционной и газовой фазах, а p_2 и p_1 — парциальные давления компонентов в газовой фазе. Для системы CO_2—C_2H_4 коэффициент α_2 для этилена с хорошим приближением остается постоянным при постоянном общем давлении и уменьшается с ростом общего давления. Для системы C_2H_4—C_3H_6 коэффициент избирательности для пропилена при постоянном общем давлении не остается постоянным, а несколько убывает с ростом молярной доли N_2 пропилена в газовой фазе. С увеличением общего давления коэффициент α также убывает.

На фиг. 3 показана зависимость молярной доли пропилена в адсорбционной фазе N_2^σ от его молярной доли в газовой фазе N_2 при общем давлении P = = 300 мм рт. ст. для двух температур 7 и 25°. На основании этой фигуры можно заключить, что коэффициент α растет с понижением температуры, хотя влияние температуры и не особенно значительно. Таким образом, уменьшение общего давления и понижение температуры должно способствовать увеличению коэффициента избирательности.

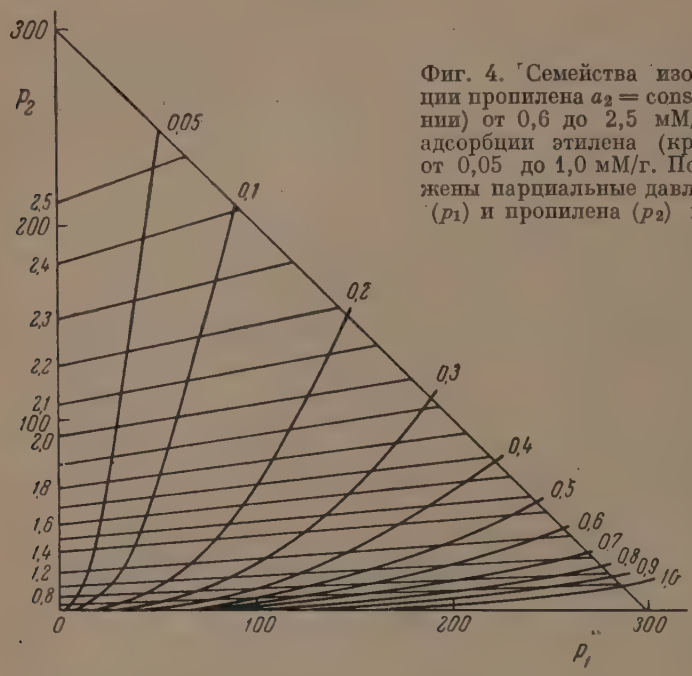


Фиг. 3. Зависимость молярной доли пропилена в адсорбционной фазе N_2^σ от его молярной доли в газовой фазе N_2 при 7 и 25°

Отметим, что для системы C_2H_4—C_3H_6 коэффициент α оказывается в хорошем приближении постоянным не в сечениях поверхностей адсорб-

ции плоскостями постоянного общего давления $P = \text{const}$, а в вертикальных сечениях, проведенных вдоль линий постоянной суммарной адсорбции, $a_{12} = \text{const}$, которые мы в дальнейшем будем называть сечениями постоянного общего заполнения поверхности. Для системы CO_2—C_2H_4 коэффициент α остается практически постоянным в обоих сечениях $P = \text{const}$ и $a_{12} = \text{const}$, вероятно, потому, что он не очень сильно зависит от давления, а указанные сечения не так резко отличаются друг от друга, как соответствующие сечения для системы C_2H_4—C_3H_6.

На фиг. 4 показаны проекции изостер адсорбции обоих компонентов $a_1 = \text{const}$ и $a_2 = \text{const}$ на координатную плоскость $a_i = 0$ при 25°



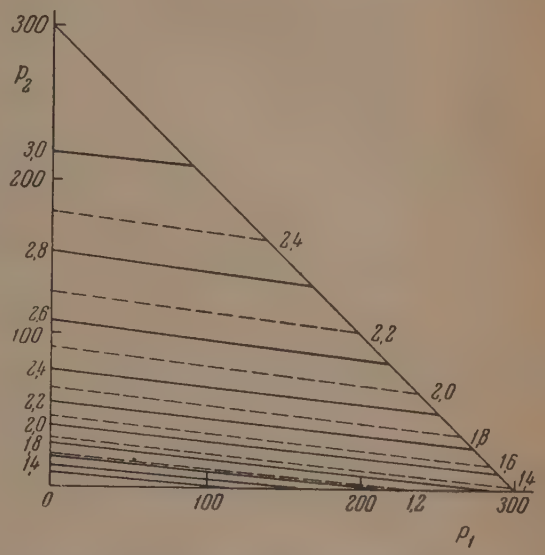
Фиг. 4. Семейства изостер адсорбции пропилена $a_2 = \text{const}$ (прямые линии) от 0,6 до 2,5 мМ/г и изостер адсорбции этилена (кривые линии) от 0,05 до 1,0 мМ/г. По осям отложены парциальные давления этилена (p_1) и пропилена (p_2) в мм рт. ст.

Семейство изостер адсорбции пропилена $a_2 = \text{const}$ представляет собой с хорошей степенью точности семейство прямых линий. Числа, проставленные около концов этих прямых, лежащих на оси p_2, означают адсорбцию пропилена в мМ/г. Семейство изостер адсорбции этилена представляет собой систему искривленных линий, кривизна которых постепенно убывает с ростом p_1. Числа, проставленные около точек пересечения этих кривых с линией постоянного общего давления $P = 300$ мм рт. ст., означают адсорбцию этилена в мМ/г. Совершенно такая же сетка изостер адсорбции получена нами и для другой изученной температуры (7°).

По изостерам фиг. 4 были построены изостеры суммарной адсорбции $a_{12} = a_1 + a_2$. Результат этого построения изображен на фиг. 5, на которой пунктирными линиями изображены изостеры при 25°, а сплошными линиями — изостеры при 7°. Числа, стоящие около изостер, указывают величину суммарной адсорбции в мМ/г.

Во всем изученном интервале давлений изостеры суммарной адсорбции для системы C_2H_4—C_3H_6 в пределах ошибок опыта и ошибок интерполяции оказались для обеих температур прямыми линиями, наклон которых постепенно возрастает с ростом степени заполнения поверхности. Эта эмпирическая закономерность выполняется и для ранее изученной системы CO_2—C_2H_4, для которой изостеры суммарной адсорбции также оказались линейными.

С нашей точки зрения, факт линейности изостер суммарной адсорбции представляет значительный интерес. Он найден нами в обоих изученных примерах адсорбции смеси газов на активном угле. Экспериментальные исследования адсорбции смеси газов, опубликованные за последние годы в литературе [3—6], недостаточно подробны и не настолько точны, чтобы можно было проверить линейность изостер суммарной адсорбции по данным других исследователей.



Фиг. 5. Семейство изостер суммарной адсорбции этилена и пропилена, $a_{12} = a_1 + a_2 = \text{const}$, от 1,2 до 3,0 мМ/г при 7° (сплошные линии) и от 1,2 до 2,4 мМ/г при 25° (пунктирные линии). По осям отложены парциальные давления этилена (p_1) и пропилена (p_2) в мм рт. ст.

Если эта эмпирическая зависимость не является частным случаем, а может претендовать на более универсальный характер, во всяком случае хотя бы для адсорбции смеси газов при небольших заполнениях, она представляет интерес в том отношении, что позволяет проводить построение поверхности суммарной адсорбции по изотермам адсорбции индивидуальных компонентов. Действительно, если изостеры суммарной адсорбции линейны, то способ построения поверхности суммарной адсорбции оказывается очень простым. Достаточно построить в координатных плоскостях $p_2 = 0$ и $p_1 = 0$ изотермы адсорбции индивидуальных компонентов смеси $a_1^0 = f_1(p_1, 0)$ и $a_2^0 = f_2(0, p_2)$ и затем представить себе, что по двум этим изотермам, как по направляющим, скользит прямая линия, остающаяся параллельной координатной плоскости $a_i = 0$. Поверхность, описанная движением этой прямой, и будет поверхностью суммарной адсорбции.

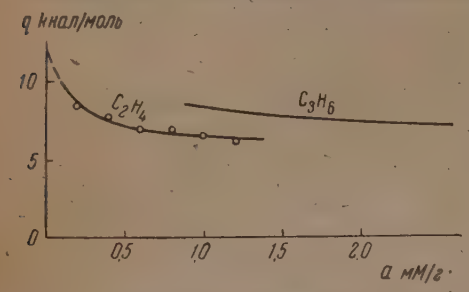
Выше было отмечено постоянство коэффициента α в сечениях постоянного общего заполнения поверхности. Очевидно, что в каждом таком сечении кривые $a_1 = f_1(p_1, p_2)$ и $a_2 = f_2(p_1\ p_2)$ при $a_{12} = \text{const}$ будут описываться гиперболическими уравнениями, полностью определяемыми параметром α. Следовательно, если бы мы могли на основании каких-то соображений найти вид зависимости α от степени заполнения поверхности, то при условии линейности изостер суммарной адсорбции этого было бы достаточно для построения поверхностей $a_1 = f_1(p_1,\ p_2)$, $a_2 = f_2(p_1,\ p_2)$ и $a_{12} = a_1 + a_2$ по изотермам адсорбции индивидуальных компонентов. В следующем сообщении мы еще вернемся к этому вопросу.

Насколько хорошо соблюдается правило линейности изостер суммарной адсорбции для системы C_2H_4—C_3H_6, можно судить на основании следующего факта. После окончания измерений адсорбции смеси и обработки экспериментальных данных мы линейно проэкстраполировали изостеры фиг. 5 до пересечения с осью p_1 и нашли таким образом ряд экстраполированных точек на изотерме адсорбции чистого этилена. Такая экстраполяция была проведена до давления 760 мм рт. ст. После этого были дополни-

тельно произведены непосредственные измерения адсорбции этилена при 25° до давления 760 мм рт. ст. Экстраполированные точки прекрасно легли на измеренную изотерму адсорбции.

5. НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Измерения совместной адсорбции этилена и пропилена при двух различных температурах были проведены нами с целью выяснения вопроса о характере изменения дифференциальных теплот асдорбции каждого компонента смеси. Как хорошо известно, дифференциальные теплоты адсорбции одного вещества могут быть вычислены по уравнению Клаузиуса — Клапейрона из изостер адсорбции или, приближенно, по двум изотермам адсорбции при двух температурах. Этим способом были вычислены дифференциальные теплоты адсорбции каждого компонента при различных значениях заполнения поверхности.



Фиг. 6. Дифференциальные теплоты адсорбции этилена и пропилена в зависимости от величины адсорбции

На фиг. 6 приведены кривые зависимости дифференциальных теплот адсорбции этилена и пропилена от величины адсорбции. Вследствие очень крутого хода начальных участков изотерм адсорбции пропилена вычисления теплот при адсорбции меньше 1,0 мМ/г становятся мало надежными. Дифференциальная теплота q адсорбции этилена сперва довольно круто падает, а при дальнейшем росте заполнения убывает очень медленно и почти линейно.

По изотермам адсорбции этилена путем интегрирования уравнения Гиббса были вычислены изменения свободной энергии при двух температурах и затем по уравнению типа (2) были вычислены значения интегральных теплот адсорбции Q при разных степенях заполнения поверхности. Путем графического дифференцирования полученной таким образом кривой $Q = Q(a)$ были найдены значения дифференциальных теплот адсорбции $q = \frac{\partial Q}{\partial a}$. Эти значения отмечены кружками на фиг. 6. Хорошее совпадение значений q, вычисленных двумя путями, указывает на удовлетворительную точность вычисления изменения свободной энергии по изотермам адсорбции этилена. К сожалению, в случае пропилена подобные вычисления так же мало надежны, как и вычисления теплоты по двум изотермам адсорбции.

Насколько нам известно, вопрос о вычислении дифференциальных теплот адсорбции смеси газов в литературе не рассмотрен, и поэтому мы считаем необходимым остановиться на нем несколько подробнее. Интегральная теплота адсорбции бинарной смеси газов Q_V, очевидно, может быть вычислена по уравнению

$$-Q_V = U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\,a_1,\,a_2}, \qquad (2)$$

в котором U — означает изменение внутренней энергии, F — изменение свободной энергии и V — объем системы.

Для вычисления Q_V по уравнению (2) необходимо найти F и $(\partial F/\partial T)_{V,a_1,a_2}$ из уравнения Гиббса (3):

$$dF = RTa_1 d\ln p_1 + RTa_2 d\ln p_2, \qquad (3)$$

в котором мы ради простоты будем вместо летучестей писать давления.

Применяя к уравнению (3) формулу дифференцирования по частям для перехода от независимых переменных p_1 и p_2 к независимым перемен-

ным a_1 и a_2 и интегрируя полученное уравнение от нуля вдоль пути $a_2 = 0$ до некоторого значения a_1, а затем вдоль пути $a_1 = \text{const}$ до точки (a_1, a_2), получим изменение свободной поверхностной энергии, соответствующее адсорбции a_1 молей первого компонента и a_2 молей второго на предварительно чистой поверхности. Вычисляя затем частную производную $(\partial F/\partial T)_{V, a_1, a_2}$, получим после подстановки этих величин в уравнение (2) следующее выражение для Q_V:

$$Q_V = \int_0^{a_1} RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_1 (a_1, 0)}{\partial T}\right]_{V, a_1, a_2} da_1 + \int_0^{a_2} RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_2 (a_1, a_2)}{\partial T}\right]_{V, a_1, a_2} da_2. \qquad (4)$$

Замечая, что первый член в правой части уравнения (4) представляет собой интегральную теплоту адсорбции одного первого компонента Q_1^0, мы можем, опуская индекс V, представить это уравнение в такой форме

$$Q = Q_1^0 + \int_0^{a_2} RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_2 (a_1, a_2)}{\partial T}\right]_{a_1, a_2} da_2. \qquad (5а)$$

Если провести интегрирование сначала по пути $a_1 = 0$, а затем по пути $a_2 = \text{const}$ до точки (a_1, a_2), то получим совершенно аналогичное выражение

$$Q = Q_2^0 + \int_0^{a_1} RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_1 (a_1, a_2)}{\partial T}\right]_{V, a_1, a_2} da_1, \qquad (5б)$$

где Q_2^0 — интегральная теплота адсорбции чистого второго компонента.

Уравнение (5а) или (5б) позволяет вычислить интегральную теплоту, выделяющуюся при одновременной адсорбции a_1 молей первого компонента и a_2 молей второго компонента смеси.

Дифференцируя уравнение (5а) по a_2 и уравнение (5б) по a_1, найдем дифференциальные теплоты адсорбции каждого компонента при их совместной адсорбции:

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= \left(\frac{\partial Q}{\partial a_1}\right)_{a_2} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_1 (a_1, a_2)}{\partial T}\right]_{a_1, a_2} \\ q_2 &= \left(\frac{\partial Q}{\partial a_2}\right)_{a_1} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln p_2 (a_1, a_2)}{\partial T}\right]_{a_1, a_2} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Если обозначить дифференциальную теплоту адсорбции смеси газов произвольного состава (N_1, N_2) через q_{12}, то

$$q_{12} = N_1 q_1 + N_2 q_2. \qquad (7)$$

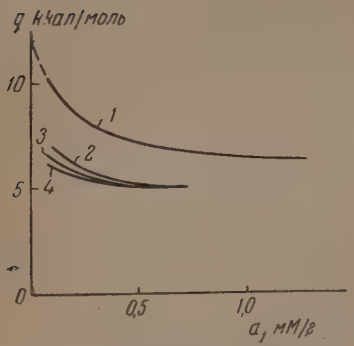
Для смеси равновесного состава $N_1 = p_1 / P$, $N_2 = p_2 / P$, $P = p_1 + p_2$ и отсюда:

$$q_{12} = \frac{p_1}{P} RT^2 \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial T}\right)_{a_1, a_2} + \frac{p_2}{P} RT^2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial T}\right)_{a_1, a_2} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{a_1, a_2}. \qquad (8)$$

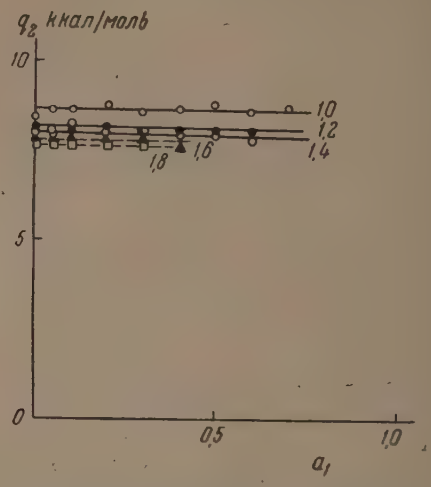
На основании семейств изостер адсорбции обоих компонентов при двух разных температурах, мы вычислили по уравнениям (6) дифференциальные теплоты адсорбции этилена q_1 и пропилена q_2 из смеси этих газов. Результаты этих вычислений представлены на фиг. 7 и 8.

На фиг. 7 изображена зависимость дифференциальной теплоты адсорбции этилена q_1 от величины адсорбции этилена a_1 при различных постоянных значениях адсорбции пропилена a_2. Как видно из этого рисунка, присутствие пропилена в адсорбционной фазе резко уменьшает дифференциальную теплоту адсорбции этилена. Иными словами, молекулы пропилена занимают участки поверхности с наибольшими значениями энергии

адсорбции, и при этих условиях молекулы этилена в среднем адсорбируются на участках поверхности с более низкими (и более постоянными) значениями энергии адсорбции, чем в том случае, когда происходит адсорбция одного этилена. С нашей точки зрения, этот факт находится в полном соответствии с расширением области Генри на изотермах адсорбции этилена в присутствии пропилена.



Фиг. 7. Дифференциальные теплоты адсорбции этилена q_1 в зависимости от величины адсорбции этилена a_1 при постоянных значениях a_2: *1* — $a_2 = 0$; *2* — $a_2 = 1{,}0$; *3* — $a_2 = 1{,}4$; *4* — $a_2 = 1{,}6$



Фиг. 8. Дифференциальные теплоты адсорбции пропилена q_2 в зависимости от величины адсорбции этилена a_1 при постоянных значениях a_2. Числа, проставленные около кривых, означают адсорбцию пропилена в мМ/г.

На фиг. 8 дифференциальные теплоты адсорбции пропилена q_2 изображены в зависимости от величины адсорбции этилена a_1 при постоянных значениях a_2. Из фиг. 8 следует, что при $a_2 = \text{const}$ теплота адсорбции пропилена практически не зависит от содержания этилена в адсорбционной фазе и лишь медленно убывает с ростом содержания пропилена. Таким образом, присутствие этилена не мешает молекулам пропилена адсорбироваться на участках с повышенными значениями энергии адсорбции.

Для термодинамического анализа свойств адсорбционной фазы было бы очень интересно знать также парциальные значения изменения свободной поверхностной энергии, т. е. парциальные двумерные давления. Следует отметить, что Роули и Иннес опубликовали серию статей [6], посвященную термодинамике адсорбции смесей; в частности, они анализируют вопрос об изменении свободной поверхностной энергии при этом процессе. Однако этот анализ не представляется нам сколько-нибудь интересным, так как он основан на грубой термодинамической ошибке. В самом деле, интегрируя уравнение (3) по произвольному пути, получим:

$$\Delta F = s\pi = \int_0^{p_1} RTa_1 d\ln p_1 + \int_0^{p_2} RTa_2 d\ln p_2 \qquad (9)$$

(здесь π — двумерное давление, а s — удельная поверхность адсорбента). Сумма двух интегралов в правой части этого уравнения, конечно, не зависит от пути интегрирования, так как эта сумма дает изменение функции состояния. Однако совершенно неразумно, как это делают Иннес и Роули, считать, что и каждый интеграл в отдельности может быть интерпретирован как изменение некоторой функции состояния и называть его парциальным двумерным давлением данного компонента. Наоборот, легко показать,

что в отдельности эти интегралы зависят от пути интегрирования. Поэтому основанные на этом термодинамические выводы Роули и Иннеса лишены смысла.

Можно было бы, вычислив полное двумерное давление по формуле (9), принять по аналогии с трехмерным случаем, что $\pi_i = N_i^s \cdot \pi$. Однако при весьма резком отклонении от идеальности, как это, повидимому, обычно имеет место в поверхностном слое, подобное определение может иметь лишь чисто формальный смысл. Было бы весьма интересно определить парциальные двумерные давления аналогично тому, как это было сделано Темкиным [7] для резко неидеальных трехмерных систем. Но в этом случае для вычислений требуются надежные измерения адсорбции вплоть до весьма малых заполнений поверхности, которые нами не были проведены. Изложенные соображения заставляют нас в настоящее время воздержаться от анализа уравнения состояния двухкомпонентного адсорбционного слоя.

Авторы пользуются случаем поблагодарить М. М. Дубинина и Б. В. Ильина за их неизменный интерес и содействие проведенной работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена совместная адсорбция этилена и пропилена на активном угле при 7 и 25°.
2. Показано большое сходство общего вида полученных поверхностей адсорбции с видом поверхностей в изученном ранее случае совместной адсорбции двуокиси углерода и этилена на том же угле.
3. Построены семейства изостер адсорбции каждого компонента и суммарной адсорбции и показано, что проекции изостер суммарной адсорбции на плоскость $a_i = 0$ являются прямыми линиями.
4. Показано, что коэффициент избирательности остается постоянным в сечении постоянного суммарного заполнения поверхности.
5. Выведены формулы для интегральных и дифференциальных теплот адсорбции компонентов из смеси газов. По этим формулам вычислены соответствующие парциальные дифференциальные теплоты адсорбции.
6. Обсужден вопрос о парциальных двумерных давлениях в двухкомпонентном адсорбционном слое. Указана грубая термодинамическая ошибка Иннеса и Роули.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ЖФХ, 26, 253 (1952).
2. J. Senderens, C. r. 190, 1167 (1930).
3. J. Arnold, J. Am. Chem. Soc. 71, 104 (1949).
4. W. Lewis, E. Gilliland, B. Chertow и др., Ind. Eng. Chem., 42, 1319 (1950); J. Am. Chem. Soc. 72, 1153, 1157, 1160 (1950).
5. F. Tompkins, D. Young, Trans. Faraday Soc., 47, 88 (1951).
6. W. Rowley, R. Olney, W. Innes, J. Am. Chem. Soc., 72, 5180 (1950); J. Phys. Coll. Chem. 55, 1324 (1951).
7. М. И. Темкин, Acta Phys. Chim. URSS 20, 713 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

Л. В. РАДУШКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

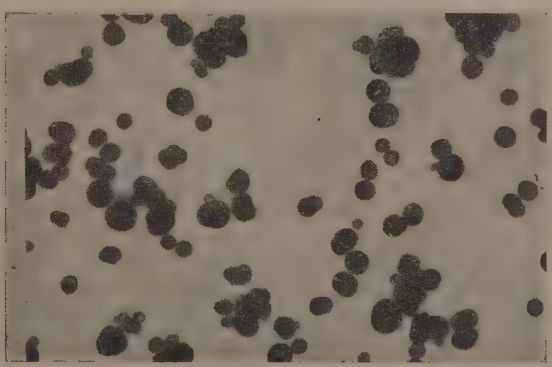
СООБЩЕНИЕ 1. РАСЧЕТ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ВБЛИЗИ ТОЧЕК КОНТАКТА СОПРИКАСАЮЩИХСЯ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Исследование капиллярной конденсации паров в высокодисперсных системах имеет принципальное и практическое значение в связи с распространенностью этих систем и частым их практическим применением. Обычно считают, что капиллярная конденсация пара протекает в тонких порах диспергированных тел за счет понижения упругости пара над вогнутым мениском ожиженного вещества. Известны попытки [1—3] изучения на опыте этого эффекта, связанные с проверкой уравнения Томсона—Кельвина. Однако, несмотря на многочисленные исследования в этом направлении и на обсуждения наблюдаемых отступлений, эти работы нельзя признать вполне удовлетворительными. Нам кажется, что до настоящего времени вопрос с физической точки зрения еще не был достаточно четко поставлен. Количественное описание процесса в обычных пористых телах содержит ряд произвольных допущений о форме пор, которая принимается условно простой, тогда как заведомо, известно, что пористое строение является, как правило, сложным. В тех случаях, когда авторы пользовались капиллярами известной формы как в работах Шерешевского [2] и Чмутова [3], они отходили от задачи изучения процесса в пористых телах и не обладали достаточными сведениями о структуре стенок своих искусственно построенных капилляров и щелей.

Впрочем, задача о капиллярной конденсации в искусственной щели, образованной касанием выпуклой линзы и плоской пластины, которую решал Чмутов [3], представляется нам наиболее удачной, потому что в ней вводится идея о процессе вблизи точки контакта. Продолжая эту мысль, мы приходим к представлению о конденсации пара у контактирующих тел вообще, а также специально о конденсации в системах, состоящих из многих мелких контактирующих частиц. Сюда можно отнести различного рода порошки и осадки высокодисперсных веществ. В тех случаях, когда размер и форма частиц достаточно изучены, а также когда специальными адсорбционными измерениями показано отсутствие капиллярно-конденсирующих пор на индивидуально взятых частицах, такие системы являются наиболее пригодными для изучения капиллярной конденсации как модели, но, кроме того, интересны и сами по себе. Особенно легко решается задача, когда форма частиц достаточно проста.

К системам такого рода относятся некоторые сорта сажи. Электронно-микроскопические исследования структуры сажевых частиц во многих случаях указывают на сферическую форму этих частиц, что не вызывает никаких сомнений и подтверждается работами многих авторов [4], хотя причина такой простой формы пока не установлена. Заметим еще, что сферические частицы сажи весьма малы: наиболее распространенные размеры лежат в интервале от 200 до 2000 Å. Заманчивым является также и то, что

по данным адсорбционных измерений большинство образцов сажи состоит из непористых частиц. На фиг. 1 приведен электронно-микроскопический снимок термической сажи Р-33, полученный Д. Г. Каданер, где хорошо различима сферическая форма отдельных частиц. Удельная поверхность этого сорта сажи по данным Эммета и де-Витта и других авторов [4] весьма близка к 20 м²/г при измерении адсорбции азота. Геометрическая удельная поверхность этого образца сажи, найденная путем обработки электронно-микроскопических снимков, равна 19,4 м²/г. Следовательно, можно считать отдельные сферические частицы этого материала действительно лишенными пор, в которых протекала бы дополнительная капиллярная конденсация паров. Как видно на фиг. 1, частицы имеют различные размеры, т. е. система является полидисперсной. Известны, однако, сорта сажи с почти одинаковыми по размеру частицами *.



Фиг. 1

В брикетах спрессованной сажи капиллярная конденсация пара протекает близ многочисленных точек контакта, причем геометрическая форма щелей может быть детально изучена. Каждая пара шаров образует как бы сорбционную ячейку или центр конденсации, где при появлении первых порций жидкой фазы и при условии смачивания получается вогнутый мениск, ведущий к развитию процесса капиллярной конденсации.

1. Общие положения и постановка задачи

Простая форма частиц и образованных ими щелей позволяет точно описать происходящий процесс конденсации, не прибегая к сомнительным предположениям о форме пор. Таким образом, для сорбционной ячейки из сферических частиц возможно дать в известной степени «классический» расчет изотермы капиллярной конденсации на основе уравнения Томсона—Кельвина. Опытные данные об отсутствии пор на частицах делают указанные расчеты вполне обоснованными.

Данное исследование построено таким образом, что вначале дается расчет капиллярной конденсации для элементарной сорбционной ячейки, состоящей из двух контактирующих шаров. В расчете учитывается изменение упругости пара и соответствующее изменение кривизны поверхности мениска. Далее делается переход от простейшей ячейки к монодисперсной системе, образуемой множеством контактирующих шаров, причем в простейшем случае допускается упорядоченная упаковка последних. Для этой системы возможен полный расчет изотермы капиллярной конденсации. На этом простом примере могут быть вскрыты некоторые общие особенности конденсации пара в системах из мелких контактирующих частиц и сделан

* Возможность капиллярной конденсации в непористых сажах была указана В. М. Лукьяновичем. Сферические частицы найдены также у аэрогелей окислов металлов.

ряд полезных обобщений, относящихся и к более сложным системам подобного рода.

Связь между кривизной поверхности жидкости и упругостью пара дается классическим уравнением Томсона—Кельвина. Вначале мы использовали это соотношение, не считаясь с отступлениями, которые иногда наблюдаются на опыте. Мы полагаем, что при вполне развитом процессе конденсации все отступления могут быть связаны только с неточным знанием поверхностного натяжения и молярного объема. Поэтому мы не рассматриваем процесса при малых относительных давлениях p/p_s, когда отступления могут быть значительными, а ограничиваемся анализом процесса для области примерно от $p/p_s = 0{,}5$ до полного насыщения ($p/p_s = 1$).

Характерной особенностью рассматриваемых нами высокодисперсных систем является весьма малый радиус шаров. Отсюда следует, что, вообще говоря, для этого случая при расчете кривизны жидкого кольцевого мениска, образующегося в сорбционной ячейке вблизи контакта, необходимо учитывать двойную кривизну поверхности, так как в данном случае в каждой точке мениска оба радиуса кривизны очень малы и близки по порядку величины. При условии полного смачивания уравнение Томсона для сорбционной ячейки имеет вид:

$$1/\rho + 1/\rho' = \frac{R_0 T \ln p_s/p}{\sigma V} = \frac{2}{C}, \qquad (1)$$

где ρ и ρ' — радиусы кривизны поверхности мениска; σ — поверхностное натяжение жидкости; V — молярный объем; R_0— постоянная Клапейрона и T — абсолютная температура.

Константа C в уравнении (1), выражаемая соотношением

$$C = \frac{2\sigma V}{R_0 T \ln p_s/p}, \qquad (2)$$

имеет простой физический смысл; она представляет собой радиус кривизны круглого мениска жидкости, эквивалентного данной капиллярной ячейке.

В дальнейшем мы допускаем полное смачивание, хотя учет угла смачивания не представляет больших затруднений. Но ввиду того что капиллярной конденсации на шаровых частицах всегда предшествует (при малых относительных давлениях) мономолекулярное заполнение поверхности за счет адсорбции, допущение полного смачивания ближе отвечает реальным условиям.

2. Капиллярная конденсация в сорбционной ячейке для предельного случая

Объем конденсированного вещества вблизи точки контакта двух шаров одинакового радиуса легко рассчитать для предельного случая полного насыщения, т. е. когда относительная упругость пара p/p_s равна единице. Условие $p/p_s = 1$ приводит к значению $C = \infty$ в предыдущих формулах и в этом случае уравнение Томсона принимает простой вид:

$$1/\rho + 1/\rho' = 0. \qquad (3)$$

Отсюда следует, что мениск жидкости вблизи точки контакта обоих шаров соответствует поверхности вращения нулевой кривизны. Хорошо известно, что такой поверхностью является катеноид, получаемый вращением отрезка цепной линии вокруг некоторой оси.

Расположим начало координат в точке контакта шаров (фиг. 2) и примем за ось x направление, проходящее через центры шаров, тогда как ось y перпендикулярна к последнему. При этих условиях уравнение цепной линии NM имеет вид:

$$y = a \operatorname{ch} x/a.$$

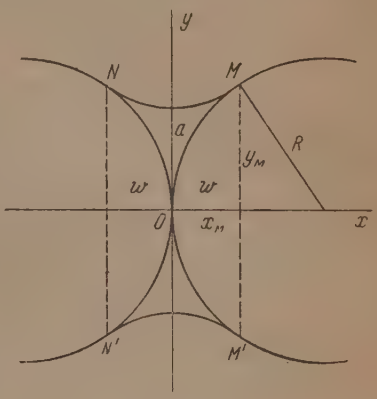
Для нахождения объема конденсированной жидкости необходимо определить параметр a этой кривой, а также координаты одной из точек касания x_M и y_M цепной линии одного из шаров (точки M). Из условия $C = \infty$ следует, что отрезки a, x_M и y_M зависят только от радиуса шара R, но не от каких-либо материальных констант.

Уравнение окружности, центр которой лежит на оси x и которая касается оси y в начале координат, имеет вид:

$$y = \pm \sqrt{2Rx - x^2}.$$

При допущении полного смачивания в точке M имеют место очевидные условия соприкосновения цепной линии с окружностью

$$\left.\begin{aligned} a \operatorname{ch} x_M/a &= \sqrt{2Rx_M - x_M^2} \\ \operatorname{sh} x_M/a &= \frac{R - x_M}{a \operatorname{ch} x_M/a}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$



Фиг. 2

Вводя для удобства отношения $z_0 = R/a$ и $z = x_M/a$, получаем из условий (4) выражения:

$$\operatorname{ch} z = \sqrt{2zz_0 - z^2} \qquad (5)$$

и

$$\operatorname{sh} 2z = 2(z_0 - z). \qquad (6)$$

Второе из них дает

$$z_0 = z + {}^1/_2 \operatorname{sh} 2z. \qquad (7)$$

Исключая z_0 из формул (5) и (7), получаем трансцендентное уравнение для неизвестного z:

$$\operatorname{sh} 2z = \frac{\operatorname{ch}^2 z}{z} - z, \qquad (8)$$

которое имеет один действительный корень и легко решается графически. Решение этим методом дает нам значение величины z: $z = 0{,}639$, после чего при помощи уравнения (7) находим: $z_0 = 1{,}468$. Отсюда без труда вычисляем искомые значения параметра a цепной линии и координаты точки M:

$$a = \frac{R}{1{,}468} = 0{,}681 \cdot R;\ x_M = 0{,}681 \cdot 0{,}639R = 0{,}436R;\ y_M = 0{,}826R.$$

Как и следовало ожидать, все три характеристики геометрических условий образования мениска пропорциональны радиусу окружности R. Объем жидкого пояса в промежутке между контактирующими шарами v равен, очевидно, объему катеноида $NMN'M'$ (фиг. 2) за вычетом удвоенного объема сферического сегмента, образованного частью шара, т. е. $v = V_к - 2w$.

Объем катеноида $V_к$, соприкасающегося с двумя сферами, может быть выражен соотношением

$$V_к = {}^1/_2 \pi a^3 \left(\operatorname{sh} \frac{2x_M}{a} + \frac{2x_M}{a}\right). \qquad (9)$$

Значения величин a и x_M определены нами выше и выражены в долях радиуса сферы, откуда следует, что $\frac{2x_M}{a} = 1{,}279$ и далее $V_к = {}^1/_2\pi\,(0{,}681)^3 \cdot R^3\,(\mathrm{sh}\,1{,}279 + 1{,}279)$ или $V_к = 0{,}4640\pi R^3$.

Объем w сферического сегмента с высотой x_M и радиусом основания y_M равен $w = {}^1/_6\,\pi x_M\,(3y_M^2 + x_M^2)$. Подставляя найденные значения x_M и y_M, находим: $2w = 0{,}3244\pi R^3$. Окончательно объем образовавшейся жидкости близ точки контакта равен: $v = V_к - 2w = \pi R^3(0{,}4640 - 0{,}3244)$ или

$$v = {}^2/_3\pi R^3 \cdot 0{,}2094. \qquad (10)$$

Отсюда следует что v пропорционально объему соприкасающихся шаров, причем коэффициент пропорциональности не зависит от свойств жидкости или пара и является величиной универсальной.

Отметим, что величина объема, полученного выше, соответствует предельному заполнению сорбционной ячейки, образованной двумя контактирующими шарами. Общее количество капиллярно-конденсированного вещества на единицу массы сорбента будет рассчитано ниже.

3. Форма и параметры мениска жидкости при капиллярной конденсации пара в сорбционной ячейке (общий случай)

Рассмотренный выше случай предельного заполнения сорбционной ячейки из двух контактирующих шаров соответствует окончанию процесса капиллярной конденсации пара в щели. Мы могли убедиться в том, что этому состоянию отвечают форма и параметры вогнутого мениска, не зависящие от рода вещества (материальных констант). Влияние природы конденсирующегося пара проявляется в процессе заполнения ячейки. В настоящее время еще не представляется возможным рассмотреть развитие процесса конденсации во времени, т. е. кинетику капиллярной конденсации. Поэтому мы не можем описать процесс появления первых порций жидкости в непосредственной близости к точке контакта. Но вообще постепенное увеличение количества ожиженного пара по мере перехода от малых равновесных давлений к повышенным их значениям может быть представлено как последовательное перемещение вогнутого равновесного мениска все дальше от точки контакта. Каждому относительному давлению p/p_s будет отвечать определенный мениск жидкости и определенное количество жидкого вещества в ячейке. В пределе, когда величина p/p_s достигает единицы, количество жидкости, заполняющей ячейку, оказывается максимальным.

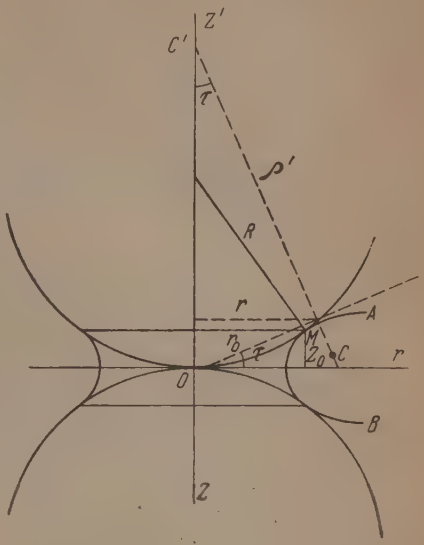
Для того чтобы установить, как постепенно увеличивается количество капиллярно-конденсированного вещества в ячейке по мере возрастания p/p_s и чтобы затем построить изотерму капиллярной конденсации, определим форму вогнутого мениска и его параметры в случае $p/p_s < 1$. При этом условии величина C является конечной ($C > 0$) и задача сводится прежде всего к анализу уравнения вида:

$$1/\rho + 1/\rho' = \frac{2}{C}. \qquad (11)$$

Для $p/p_s = \mathrm{const}$ написанное уравнение отвечает поверхностям постоянной конечной кривизны. Известно [5], что одной из таких поверхностей является так называемый нодоид, который получается при вращении плоской винтовой линии (трохоиды) вокруг некоторой оси. Другой поверхностью, обладающей постоянной кривизной, является ундулоид, получаемый при вращении некоторой волнистой линии вокруг определенной оси.

Задача нахождения формы и параметров мениска жидкости между контактирующими шарами может быть решена в самом общем виде, причем одно из полученных решений отвечает вогнутому мениску, тогда как другое соответствует выпуклому мениску жидкости. Очевидно, второй случай связан с теоретическим описанием процесса испарения.

Уравнение меридианной кривой фигуры вращения, образующей мениск жидкости, может быть выведено следующим образом. Пусть AB (фиг. 3) есть дуга меридианной кривой, ось вращения которой совпадает с направлением zz' на рисунке. Для определенности условимся считать положительным направление на оси z снизу вверх и ось абсцисс or проведем через точку контакта o обоих шаров. На схеме c и c' — центры кривизны поверхности, соответствующие радиусам кривизны ρ и ρ' в какой-либо точке этой поверхности вращения. Из построения видно, что



Фиг. 3

$$\frac{1}{\rho'} = \frac{\sin\tau}{r} \quad \text{и} \quad \frac{1}{\rho} = \frac{p'}{(1+p^2)^{3/2}},$$

где $p = dz/dr$.

Далее очевидно, что $\frac{d}{dr}\sin\tau = \frac{d}{dr}\frac{p}{\sqrt{1+p^2}} = \frac{p'}{(1+p^2)^{3/2}} = \frac{1}{\rho}$. Таким образом, левую часть уравнения (11) можно написать в виде

$$\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} = \frac{d}{dr}\sin\tau + \frac{\sin\tau}{r}$$

или

$$\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'} = \frac{1}{r}\frac{d(r\sin\tau)}{dr}.$$

Следовательно,

$$\frac{1}{r}\frac{d(r\sin\tau)}{dr} = \frac{2}{C}, \tag{12}$$

причем $C > 0$.

Уравнение (12) является исходным дифференциальным уравнением для определения формы меридианной кривой. Первое интегрирование дает:

$$r\sin\tau = \frac{r^2}{C} + \text{const}. \tag{13}$$

Переходя к нахождению константы интегрирования, отметим, что для всех разнообразных случаев мениска жидкости между контактирующими шарами угол наклона τ касательной к оси абсцисс может принимать любые значения, так как в противном случае на образование мениска налагалось бы дополнительное условие, лишенное всякого физического смысла в рассматриваемой задаче. Известно, что из двух меридианных кривых, дающих поверхности постоянной кривизны, волнистая кривая, отвечающая ундулоиду, имеет точки перегиба с конечными значениям τ и не содержит точек, в которых было бы $\tau = 2\pi n$. Напротив, трохоида не имеет точек перегиба и для нее τ принимает любые значения. Эти соображения показывают, что в нашем случае образуется трохоидный мениск (вообще выпуклый или вогнутый).

Анализ уравнения (13) показывает, что переменная r изменяется в пределах между минимальным и максимальным значениями. Действительно, $\sin\tau$ меняется в интервале от -1 до $+1$. Для этих случаев имеем:

$$-r_1 = \frac{r_1^2}{C} + \text{const} \tag{14}$$

и

$$+r_2 = \frac{r_2^2}{C} + \text{const}, \tag{15}$$

где r_1 и r_2 — минимальное и максимальное расстояния трохоиды от оси zz'. Из написанных соотношений следует:

$$r_2 - r_1 = C. \tag{16}$$

Легко видеть далее, что значению угла $\tau = (2n + 1)\ \pi/2$ отвечает вогнутый мениск, исследование которого и составляет нашу задачу. Для этого мениска на оси or расстояние трохоиды от zz', равное $r = r_1$, является минимальным. При $\tau = 2n\ \pi/2$ величина r достигает максимального значения r_2, что соответствует выпуклому мениску. Таким образом, трохоида характеризуется двумя параметрами r_1 и r_2, которые связаны с величиной C по уравнению (16). В нашей задаче C известно, поэтому достаточно определить параметр r_1.

Подставив значение константы интегрирования из соотношения (14) в уравнение (13), имеем:

$$\sin\tau = 1/C\left(r - \frac{r_1^2}{r}\right) - \frac{r_1}{r} = \frac{p^2}{\sqrt{1+p^2}}.$$

Разрешая последнее уравнение относительно $p = dz/dr$, находим:

$$\frac{dz}{dr} = \pm\frac{r_1 r_2 - r^2}{\sqrt{(r^2 - r_1^2)(r_2^2 - r^2)}}, \tag{17}$$

где верхний знак соответствует принятому нами положительному направлению на оси z. Необходимо отметить, что в нашей задаче всегда $r_1 r_2 > r^2$, так как интересующие нас величины r близки к r_1.

Из уравнения (17) при условии $z = 0$ для $r = r_1$ получаем:

$$z = \pm\int_{r_1}^{r}\frac{r_1 r_2 - r^2}{\sqrt{(r^2 - r_1^2)(r_2^2 - r^2)}}\,dr. \tag{18}$$

Интеграл в этом выражении приводится обычным путем к эллиптическим интегралам 1-го и 2-го родов.

Обозначим для удобства

$$\Delta\varphi = \sqrt{1 - K^2\sin^2\varphi} \tag{19}$$

и положим

$$r = r_2 \cdot \Delta\varphi, \tag{19^{I}}$$

причем K — модуль, а φ — аргумент эллиптических интегралов. Известно, что

$$K = \sin\alpha = \sqrt{\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_2^2}}. \tag{19^{II}}$$

Тогда после замены переменных в формуле (18) получаем:

$$z = \pm\left[r_1\Phi(\alpha,\ \varphi) - r_2\Psi(\alpha,\ \varphi)\right]. \tag{20}$$

Здесь для краткости положено:

$$\left.\begin{aligned}\Phi(\alpha,\ \varphi) &= F(\alpha) - \boldsymbol{F}(\alpha,\ \varphi)\\ \Psi(\alpha,\ \varphi) &= \mathcal{E}(\alpha) - \boldsymbol{E}(\alpha,\ \varphi)\end{aligned}\right\} \tag{20'}$$

где $F(\alpha)$ и $\mathcal{E}(\alpha)$ — суть полные эллиптические интегралы первого и второго родов в лежандровой форме:

$$\left.\begin{aligned}F(\alpha) &= \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\Delta\varphi}\\ \mathcal{E}(\alpha) &= \int_0^{\pi/2} \Delta\varphi \cdot d\varphi\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Функции $\boldsymbol{F}(\alpha, \varphi)$ и $\boldsymbol{E}(\alpha, \varphi)$ являются эллиптическими интегралами первого и второго родов от аргумента φ:

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{F}(\alpha,\ \varphi) &= \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\Delta\varphi}\\ \boldsymbol{E}(\alpha,\ \varphi) &= \int_0^{\varphi} \Delta\varphi d\varphi\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Формула (20) представляет собой уравнение искомой меридианной кривой, которая является бесконечной плоской винтовой линией (трохоидой) с параметрами r_1 и r_2. Нас интересует лишь небольшой отрезок трохоиды близ точки с абсциссой r_1, так как ему соответствует вогнутый мениск жидкости. Интегралы (21) и (22) табулированы [6]. Нами были составлены вспомогательные расчетные таблицы для разностных интегралов Φ и Ψ, входящих в основную формулу (20).

Задача нахождения параметров трохоидного мениска может быть сформулирована следующим образом: требуется провести отрезок трохоиды при заданном значении C, симметрично соприкасающейся с двумя контактирующими окружностями радиуса R. Пусть точка касания окружностей лежит в начале координат (фиг. 3), а центры расположены на оси z. Благодаря наличию симметрии относительно оси r задача может быть упрощена и сведена к отысканию параметров трохоиды, касающейся одной из окружностей, причем точка трохоиды с абсциссой r_1 лежит на оси r. Положим, что касание имеет место в точке M с координатами r_0 и z_0. Уравнение окружности имеет вид:

$$z = R \pm \sqrt{R^2 - r^2}.$$

Для точки касания M при условии полного смачивания имеем:

$$R - \sqrt{R^2 - r_0^2} = r_1\Phi(\alpha,\ \varphi_0) - r_2\Psi(\alpha,\ \varphi_0) \tag{23}$$

$$\frac{r_0}{\sqrt{R^2 - r_0^2}} = \frac{r_1 r_2 - r_0^2}{\sqrt{(r_0^2 - r_1^2)(r_2^2 - r_0^2)}}. \tag{24}$$

Кроме того, имеется соотношение

$$C = r_2 - r_1. \tag{25}$$

В системе уравнений (23), (24) и (25) неизвестными являются величины r_1, r_2 и r_0. Очевидно, $r_2 > r_0 > r_1$.

Из уравнения (24) системы находим

$$r_0 = \sqrt{\frac{Rr_1r_2}{R+C}}. \qquad (26)$$

Вводим безразмерные величины:

$$\beta = C/R; \quad x = r_1/R; \quad x+\beta = r_2/R; \quad x_0 = r_0/R.$$

Тогда формула (26) принимает вид

$$x_0 = \sqrt{x\frac{x+\beta}{1+\beta}}. \qquad (26^{I})$$

После подставновки новых величин и значения x_0 в формулу (23) имеем:

$$1 - \sqrt{1 - x\frac{x+\beta}{1+\beta}} = x\,[\Phi(\alpha,\ \varphi_0) - \Psi(\alpha, \varphi_0)] - \beta\Psi(\alpha, \varphi_0). \qquad (27)$$

Из соотношений (19), (19^{I}) и (19^{II}) следует:

$$\sin\alpha = \sqrt{1 - \left(\frac{x}{x+\beta}\right)^2} \qquad (28)$$

$$\sin\varphi_0 = \frac{1}{\sin\alpha}\sqrt{1 - \frac{\cos\alpha}{1+\beta}}. \qquad (29)$$

Уравнение (27) при заданном значении β решается графически. Правая часть его является функцией только x, так как углы α и φ_0 зависят от x согласно формулам (28) и (29). Графическое построение показывает, что при каждом значении β уравнение (27) имеет лишь один корень, т. е. x однозначно определено.

Здесь указан путь решения только в принципе. В действительности, так как в справочных таблицах указаны значения эллиптических интегралов по модулям через каждые 5° и по аргументам — через 1°, то, чтобы избежать утомительного интерполирования, применялся такой метод.

Из (28) следует, что $x = \beta \cdot \eta$, где $\eta = \frac{\cos\alpha}{1-\cos\alpha}$; тогда левая часть уравнения (27) примет вид:

$$P_1(\eta) = 1 - \sqrt{1 - \beta^2\frac{\eta(\eta+1)}{1+\beta}}; \qquad (27^{I})$$

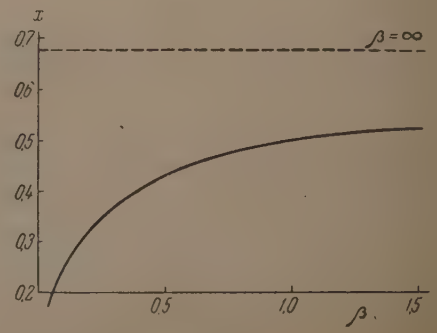
правая часть будет:

$$P_2(\eta) = \beta\{\eta\,[\Phi(\alpha,\ \varphi_0) - \Psi(\alpha,\ \varphi_0)] - \Psi(\alpha,\ \varphi_0)\} \qquad (27^{II})$$

Пользуясь таблицами, мы построили семейства кривых для $\Psi(\alpha, \varphi_0)$ и $\Phi(\alpha, \varphi_0) - \Psi(\alpha, \varphi_0)$ в зависимости от φ_0 при разных значениях α через 5°

Таблица 1

$\beta = C/R$	$x = r_1/R$	$x_0 = r_0/R$	$x+\beta = r_2/R$
0,05	0,194	0,212	0,244
0,10	0,250	0,282	0,350
0,20	0,325	0,377	0,525
0,30	0,370	0,437	0,670
0,40	0,404	0,482	0,804
0,50	0,432	0,518	0,932
0,60	0,455	0,548	1,055
0,80	0,485	0,588	1,285
1,00	0,502	0,614	1,502
1,50	0,525	0,652	2,025



Фиг. 4

до 85°. Ход решения сводился к тому, что были вычислены все величины η для каждого заданного β и соответствующие значения угла φ_0 из формулы (29). Затем при помощи уравнений (27^{I}) и (27^{II}) были рассчитаны функции $P_1(\eta)$ и $P_2(\eta)$ и построены графики, позволившие отыскать по точкам пересечения корни η для разных β. Наконец, из соотношения $x = \beta\eta$ были определены неизвестные x.

Для ряда значений параметра β нами указанным методом были найдены величины x и $x + \beta$, а затем из формулы (26^{I}) — величины x_0, т. е. было получено полное решение задачи о параметрах меридианной кривой, представляющей собой вогнутый мениск между контактирующими шарами. Результаты этих расчетов приведены в табл. 1.

Отметим, что увеличению коэффициента β соответствует возрастание относительной упругости пара p/p_s. Величина x представляет собой относительное расстояние середины мениска от точки контакта шаров. Данные табл. 1 показывают, следовательно, как по мере увеличения упругости пара смещается мениск жидкости. На фиг. 4 показана зависимость x от β по данным табл. 1. Здесь же отмечено предельное положение мениска, соответствующее цепной линии при $p/p_s = 1$ по расчетам, приведенным ранее. Мы видим, что при малых β (малые p/p_s) расстояние x середины мениска от точки контакта быстро возрастает, а затем для p/p_s, близких к единице, рост сильно замедляется. Полученная закономерность не зависит от размера шаров и от материальных констант, т. е. кривая фиг. 4 является универсальной.

4. Объем ожиженного вещества в сорбционной ячейке для общего случая

По найденным значениям параметров меридианной кривой можно вычислить объем ожиженного вещества для сорбционной ячейки при разных значениях β или p/p_s. Очевидно, этот объем может быть представлен как разность двух объемов:

$$v = V_{\text{н}} - 2w.$$

Первый из них $V_{\text{н}}$ — есть объем тела вращения (нодоида), получаемого вращением дуги трохоиды вокруг оси z, причем он ограничен плоскими основаниями, параллельными оси r. Второй объем $2w$ является объемом шаровых сегментов, образованных обоими шарами, касающимися нодоида.

Объем $V_{\text{н}}$ вычисляется как объем тела вращения с учетом формулы (17); итак имеем:

$$V_{\text{н}} = 2\pi\int_0^{z_0} r^2\,dz = 2\pi\int_{r_1}^{r_0} \frac{r_1 r_2 r^2 - r^4}{\sqrt{(r_2^2 - r^2)(r^2 - r_1^2)}}\,dr. \qquad (30)$$

Здесь r_0 и z_0 — координаты точки касания. Вводя прежние обозначения (19), (19^{I}) и (19^{II}), производим замену переменного в формуле (30) и получаем:

$$V_{\text{н}} = 2\pi r_2^2 \int_{\varphi_0}^{\pi/2} [r_1 \cdot \Delta\varphi - r_2 (\Delta\varphi)^3]\,d\varphi$$

или

$$V_{\text{н}} = 2\pi r_1 r_2^2 \int_{\varphi_0}^{\pi/2} \Delta\varphi \cdot d\varphi - 2\pi r_2^3 \int_{\varphi_0}^{\pi/2} (\Delta\varphi)^3\,d\varphi. \qquad (31)$$

Первый из этих интегралов представляет собой эллиптический интеграл второго рода. Второй интеграл сводится к комбинации эллиптических интегралов. Можно показать, что]7[

$$\int_0^{\varphi} (\Delta\varphi)^3 \, d\varphi = {}^2/_3 \frac{r_1^2 + r_2^2}{r_2^2} \int_0^{\varphi} \Delta\varphi \, d\varphi - {}^1/_3 \frac{r_1^2}{r_2^2} \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\Delta\varphi} + \frac{r_2^2 - r_1^2}{6r_2^2} \sin 2\varphi \cdot \Delta\varphi. \quad (32)$$

Подставляя выражение (32) в формулу (31) и учитывая пределы интегрирования, получаем:

$$V_{\text{н}} = {}^2/_3 \pi \{r_1^2 r_2 \Phi(\alpha, \varphi_0) + {}^1/_2 r_0 (r_2^2 - r_1^2) \sin 2\varphi_0 - \\ - [2(r_2 - r_1)^2 + r_1 r_2] r_2 \Psi(\alpha, \varphi_0)\}. \quad (33)$$

Здесь $\Phi(\alpha, \varphi_0)$ и $\Psi(\alpha, \varphi_0)$ — разностные эллиптические интегралы от аргумента φ_0, согласно обозначению (20[1]).

Удвоенный объем $2w$ шарового сегмента равен

$$2w = {}^1/_3 \pi z_0 (3r_0^2 + z_0^2). \quad (34)$$

В формулы (33) и (34) целесообразно ввести прежние безразмерные параметры x, β и x_0. Тогда интересующий нас объем v ожиженного вещества может быть представлен в виде

$$v = {}^2/_3 \pi R^3 \cdot U, \quad (35)$$

где безразмерная функция U имеет вид:

$$U = (2 + x_0^2) \sqrt{1 - x_0^2} + x^2 (x + \beta) \cdot \Phi(\alpha, \varphi_0) + {}^1/_2 x_0 \beta (\beta + 2x) \sin 2\varphi_0 - \\ - [2\beta^2 + x(x + \beta)] (x + \beta) \Psi(\alpha, \varphi_0) - 2. \quad (36)$$

Для различных заданных значений β параметры x и x_0, входящие в формулу (36), находятся описанным ранее методом. Соответствующие величины α и φ_0 вычисляются при помощи формул (28) и (29). Интегралы Φ и Ψ находятся по таблицам. При данном радиусе шара R соотношение (36) показывает относительное изменение объема ожиженного вещества с изменением β, т. е. с изменением упругости пара. В табл. 2 приведены рассчитанные значения U для некоторых β на основании формулы (36). Величины U для различных промежуточных β находятся из графика, построенного по данным табл. 2, которого мы здесь не приводим.

Таблица 2

β	U	β	U
0,05	$1{,}43 \cdot 10^{-3}$	0,50	$32{,}49 \cdot 10^{-3}$
0,10	$3{,}44 \cdot 10^{-3}$	0,60	$39{,}45 \cdot 10^{-3}$
0,20	$9{,}90 \cdot 10^{-3}$	0,80	$53{,}84 \cdot 10^{-3}$
0,30	$17{,}45 \cdot 10^{-3}$	1,00	$70{,}66 \cdot 10^{-3}$
0,40	$24{,}67 \cdot 10^{-3}$	∞	$209{,}4 \cdot 10^{-3}$

В конце таблицы приведено значение U для полного насыщения (когда $p/p_s = 1$), найденное нами ранее из объема катеноида (формула 10) для предельного случая. Относительный объем U является универсальной функцией β, не зависящей от радиуса шара и материальных констант. Если ввести относительную упругость пара p/p_s и выразить U в функции от этой переменной, то можно видеть, что с уменьшением R величина U растет. Формула (35) позволяет рассчитать величину объема v ожиженного пара при разных p/p_s для шаров разного радиуса.

Для примера мы произвели расчет U и v для шаров разной величины при капиллярной конденсации бензола. Расчет относится к температу-

ре 20°, причем были использованы следующие данные: $\sigma = 28{,}9$ эрг / см^2; $d_{20^\circ} = 0{,}879$ г / см^3; $M = 78{,}11$. Так как $C = \frac{2\sigma V}{2{,}3R_0T} \cdot (\lg p_s/p)^{-1}$, то после подстановки указанных значений материальных констант получаем:

$$C = 0{,}917 \cdot 10^{-7} \cdot (\lg p_s/p)^{-1}.$$

В табл. 3 приведены значения U и v для шаров различных радиусов при некоторых относительных давлениях p/p_s. Величины $\beta = C/R$ рассчитаны по данному выше значению параметра C.

Таблица 3

p/p_s	$R = 1 \cdot 10^{-6}$ см		$R = 5 \cdot 10^{-6}$ см		$R = 1 \cdot 10^{-5}$ см		$R = 5 \cdot 10^{-5}$ см	
	U %	$v \cdot 10^{-3}$ $m\mu^3$	U %	$v \cdot 10^{-3}$ $m\mu^3$	U %	$v \cdot 10^{-3}$ $m\mu^3$	U %	$v \cdot 10^{-3}$ $m\mu^3$
0,50	1,77	0,371	0,16	4,2	0,07	14,7	0,01	262
0,60	2,58	0,541	0,26	6,8	0,10	21,0	0,015	393
0,80	6,57	1,377	0,92	24,1	0,32	67,0	0,04	1049
0,90	12,4	2,60	2,48	65	0,99	207	0,095	2490
0,95	16,7	3,50	5,57	146	2,57	540	0,26	6820
1,00	20,9	4,39	20,9	550	20,9	4390	20,9	$55 \cdot 10^4$

Приведенные здесь результаты расчета указывают на некоторые особенности рассматриваемой нами сорбционной системы, обусловленные ее геометрическими свойствами. Величина U, как легко видеть из формулы (35), представляет собой учетверенный относительный объем капиллярно-конденсированного вещества, т. е. она показывает, какую долю объема сорбционной ячейки составляет объем жидкости в этой ячейке. Из данных табл. 3 видно, что эта доля вообще невелика и в пределе может достигать всего примерно 5%. Далее видно, что она резко убывает с увеличением радиуса шара. Напротив, сорбированный объем жидкости сильно возрастает по мере возрастания размера шара. Наконец, расчет показывает, что с повышением упругости пара объем v сперва медленно, а затем весьма быстро увеличивается, причем особенно у крупных частиц.

При переходе к анализу процесса в системе из большого числа сферических мы увидим, как указанные свойства сорбционных ячеек отражаются на суммарной величине сорбции и на виде изотермы капиллярной конденсации.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить признательность М. М. Дубинину за интерес к работе, а также А. В. Киселеву и В. В. Серпинскому за ценные советы.

ВЫВОДЫ

1. Проведен теоретический анализ процесса капиллярной конденсации для системы, состоящей из двух контактирующих сферических частиц одинакового радиуса.
2. Найдено уравнение мениска жидкости в сорбционной ячейке при допущении полного смачивания и рассчитан объем сорбированного вещества как функция упругости пара.
3. Отмечены особенности сорбционной ячейки, обусловленные ее геометрическими свойствами.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
15.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Zsigmondy, Z. anorg. Chem. 71, 356 (1911); J. Mc Gavack, jr. a. W. A. Patrick, J. Am. Chem. Soc. 42, 946 (1920); P. Kubelka, Z. Elektrochem. 37, 367, (1931); P. Kubelka, Kolloid.-Z. 55, 129 (1931); ibid. 58, 189 (1932); G. Lindau, Kolloid.-Z. 60, 253 (1932); L. H. Cohan a. G. E. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 62, 2715 (1940).
2. J. L. Shereshefsky, J. Am. Chem. Soc. 50, 2966 (1928); ibid. 50, 2980 (1928); J. L. Shereshefsky a. C. P. Carter, J. Am. Chem. Soc. 72, 3682 (1950).
3. К. В. Чмутов, Сорбционные явления в капиллярных системах (Диссертация, ВАХЗ), Москва, 1940; К. В. Чмутов, Колл. ж. 10, 47 (1948); К. В. Чмутов, Колл. ж. 11, 44 (1949).
4. T. Schoon u. H. W. Koch, Kautschuk 17, 1 (1941); O. Heering, V. Gizye u. K. J. Kirsek, Kautschuk 17, 56 (1941); A. Ragoss, U. Hofmann u. R. Holst, Kolloid-Z. 105, 118 (1943); P. H. Emmett a. T. De Witt, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 13, 28 (1941); R. B. Anderson a. P. H. Emmett, J. Appl. Phys. 19, 367 (1948); C. E. Hall, J. Appl. Phys. 18, 588 (1947); ibid. 19 271 (1948); J. H. L. Watson, J. Appl. Phys. 20, 747 (1949); С. С. Воюцкий и С. И. Рубина, Усп. хим. 21, 84 (1952).
5. A. Winkelmann, Handb. d. Phys., 1, 2 H. статья F. Pockels, Kapillarität, S. 1149, Leipzig, 1908.
6. Е. Янке и Ф. Эмде, Таблицы функций с формулами и кривыми, изд. 2, ГИТТЛ, Москва, 1949.
7. И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, изд. 2, ОГИЗ, Москва, 1948, стр. 96, № 23.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

Е. А. АНДРЕЕВ и Н. Н. КАВТАРАДЗЕ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОСФОРИСТОГО ВОДОРОДА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

ВВЕДЕНИЕ

В ранее опубликованных работах [1, 2] мы подробно изложили результат исследования каталитического окисления фосфористого водорода при невысоких температурах (18—120°) на угле с добавками соединений меди. Мы установили, что наряду с быстрым процессом физической адсорбции наблюдается специфическая необратимая адсорбция фосфина окислами меди. Кинетика суммарной (физической и необратимой) адсорбции фосфина подчиняется параболическому уравнению [3]

$$q = At^{1/n},$$

где q — количество сорбированного газа; A — постоянная; t — время и $1/n$ — показатель степени.

Мы показали, что каталитическое окисление фосфина на угле с добавкой соединений меди включает стадию хемосорбции фосфина окислами меди на угле. Кинетика окисления фосфина в адсорбированном слое в интервале температур 18—120° может быть описана уравнением Рогинского — Зельдовича [4]:

$$\lg(t + t_0) = \frac{\alpha}{1{,}3} q - \lg(\alpha a),$$

где a — начальная скорость; α — постоянная, q — количество адсорбированного газа, $t_0 = \frac{1}{\alpha a}$ и t — время в минутах. Представлялось интересным исследовать ту же реакцию в области более высоких температур.

Прежде чем излагать результаты нашего исследования каталитического окисления фосфина при температурах 264—320°, мы, на основании литературных данных, кратко опишем состояние поверхности активного угля. На поверхности активного угля (находящегося в равновесном влажном состоянии с атмосферным воздухом) адсорбированы молекулы воды, углекислого газа и кислорода. Помимо физически адсорбированных молекул кислорода, по Шилову и Чмутову [5], на поверхности активного угля возможно образование при различных условиях трех поверхностных окислов, отличающихся соотношением углерода к кислороду.

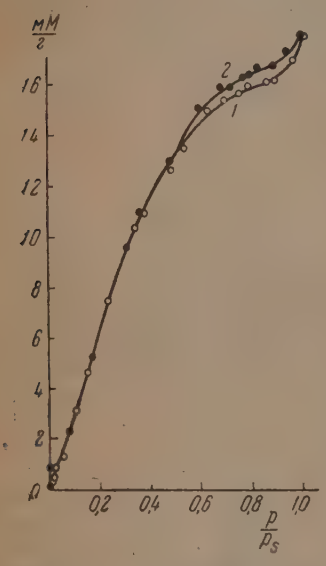
При температуре 320° и откачке ртутно-диффузионным насосом происходит не только полное удаление физически адсорбированного кислорода, но и частичная десорбция кислорода, химически связанного поверхностью угля в виде окислов углерода. Хемосорбированный кислород прочно удерживается поверхностью активного угля, так как тепловой эффект адсорбции кислорода при малых заполнениях приближается к теплотам образования окислов углерода [6, 7]. Полной очистки поверхности угля от хемосорбированного кислорода не происходит даже при 900° и длительной откачке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента и приготовление образцов углей с хемосорбционными и каталитическими свойствами

Для исследования каталитического окисления фосфористого водорода при высокой температуре 200—320° применялась описанная в предыдущей работе установка с кварцевыми пружинными весами. Точность измерений в большинстве опытов составляла 0,1% по весу. Колебания температуры были ±0,5°. Методика проведения адсорбционных и десорбционных опытов описана в нашей статье [2]. В качестве носителя каталитических добавок применялся, как и в прежних опубликованных работах, молотый рекуперационный уголь АР с диаметром зерен от 1,5 до 2,5 мм и зольностью 8%. Удельная поверхность этого угля, измеренная по метиленовому голубому, составляла 410 м²/г.

С целью более полной характеристики рекуперационного угля как адсорбента был исследован процесс адсорбции и десорбции метилового спирта.



Фиг. 1. *1* — изотерма адсорбции, *2* — изотерма десорбции метанола при 20° рекуперационным углем, предварительно тренированным в высоком вакууме при 400°

На фиг. 1 изображены измеренные в лаборатории А. В. Киселева: 1) изотерма сорбции и 2) изотерма десорбции метанола при 20° рекуперационным углем, предварительно тренированным при 400° в высоком вакууме. Радиусы капилляров рассчитывались по формуле Томсона по десорбционной ветви изотермы

$$r = \frac{2\sigma V \cos \vartheta}{RT\, 2{,}3 \lg ps / p}.$$

В этой формуле поверхностное натяжение жидкого метанола $\sigma = 22{,}55$ эрг/см²; молярный объем жидкого метанола $V = 40{,}55$ см³; газовая постоянная $R = 8{,}315 \cdot 10^7$ эрг/град. моль. Относительное давление метанола обозначено p/p_s, где p_s — упругость насыщающих паров адсорбтива при температуре опыта.

Процесс десорбции адсорбата из пор адсорбента, как показал Жданов [8], может быть описан вышеуказанной формулой независимо от типа пор тупиковых или сквозных (открытых с двух концов). На основании данных расчета можно сказать, что в рекуперационном угле хорошо развиты переходные поры.

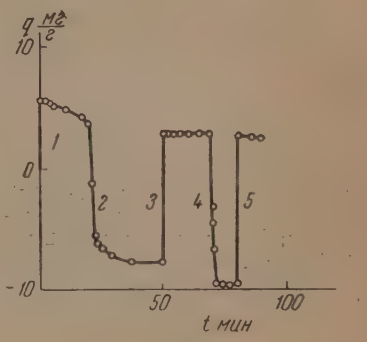
Один образец угля с добавками, обозначенный АР-1, приготовлялся путем пропитки навески угля АР раствором сернокислой меди из расчета 4% металлической меди на вес взятого для пропитки сухого угля. После пропитки уголь с добавкой высушивался. Другой образец угля с добавками, обозначенный АР-2, приготовлялся так же, как и первый, но дополнительно обрабатывался раствором аммиака, сушился и, наконец, в течение 3—5 час. прогревался при температурах 250—300°. В этом образце аммиакаты меди при нагревании распадались с образованием окислов меди.

Укажем, что вода весьма прочно удерживается окислом меди. По Фрике и Хюттигу [9], течение обезвоживания сухого моногидрата окиси меди в струе сухого воздуха проходит через ряд ступеней, характеризующихся различным содержанием воды.

Адсорбция и хемосорбция фосфина рекуперационным углем с добавками и без добавок

Опыты по адсорбции фосфина проводились при высоких температурах в условиях, исключающих попадание паров смазки и ртути на исследуемую порцию угля. С этой целью тренировка при 315° порций угля и процесс асдорбции фосфина проводились с применением углекислого снега в качестве охлаждающей среды с температурой —78° как в дьюаровском сосуде у шлифа кварцевых пружинных весов, так и дьюаре с U-образной трубкой. Наиболее интересной особенностью опытов при достаточно высоких температурах являлось окисление адсорбированного фосфина кислородом, необратимо адсорбированным и химически связанным как самим активным углем, так и введенной добавкой соединений меди.

а) Хемосорбция фосфина рекуперационным углем без добавок и десорбция продукта поверхностной реакции. Прежде всего было необходимо опре-



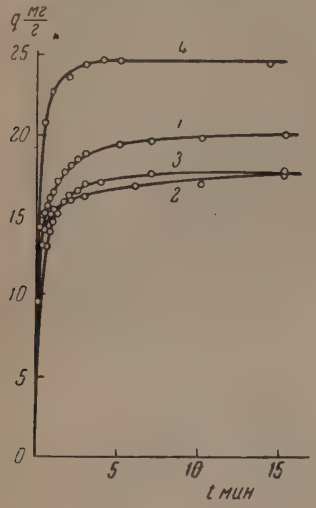
Фиг. 2. *1* — адсорбция фосфина при 315° и 110 мм рт. ст. активным углем без добавок; *2* — десорбция при 315°; *3* — повторная адсорбция фосфина при 315° и 102 мм рт. ст.; *4* — десорбция при 315°; *5* — повторная адсорбция фосфина при 315° и 102 мм рт. ст.

делить, в какой степени в процессах хемосорбции фосфина участвует кислород, активированно-адсорбированный и химически связанный поверхностью самого угля. Для этого были поставлены специальные опыты с порцией 100 мг рекуперационного угля при 315°, причем сперва измерялась кинетика адсорбции фосфина (кривая *1*, фиг. 2) при давлении 110 мм рт. ст. и затем проводилась десорбция (кривая *2*, фиг. 2) при помощи обезгаженного активного угля, находящегося в сосуде, охлажденном жидким воздухом.

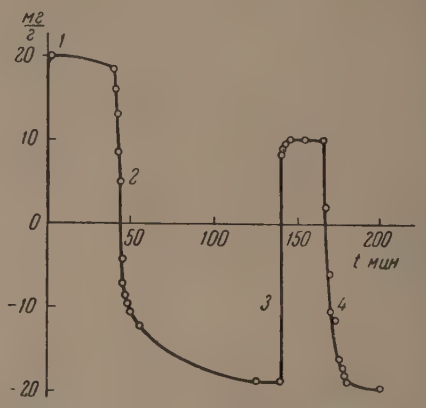
Количество десорбированного вещества в три раза превышало по весу количество адсорбированного фосфина, следовательно, это вещество представляло продукт взаимодействия фосфина с кислородом, активированно сорбированным поверхностью угля. При повторной адсорбции фосфина (кривая *3*, фиг. 2) имело место только незначительное его окисление, потому что кислород был израсходован в первом цикле (адсорбция — десорбция). Величина повторной адсорбции фосфина значительно больше, что происходит, повидимому, вследствие того, что молекулы фосфина садятся на место, прежде занятое молекулами кислорода. В третьем цикле (адсорбция — десорбция) количество десорбируемого вещества в точности равно количеству адсорбированного фосфина. Это означает, что десорбируется фосфин.

б) Хемосорбция фосфина рекуперационным углем с добавкой медных соединений и десорбция продуктов поверхностной реакции. Адсорбция фосфина при высоких температурах углей с добавкой медных соединений и последующая десорбция количественно отличаются от адсорбции рекуперационным углем без добавок. Из фиг . 3 видно, что сперва суммарная адсорбция фосфина (физическая и хемосорбция) при повы-

шении температуры от 130 до 264° уменьшается (кривые *1* и *2*, фиг. 3), а затем вновь несколько возрастает с температурой (кривая *4*, фиг. 3). Это является следствием того, что хотя физическая адсорбция падает, но специфическая адсорбция (хемосорбция) возрастает с увеличением температуры до 320°.



Фиг. 3. Адсорбция фосфина активным углем АР-2 с добавкой соединений меди: *1* — при 130° и 102 мм рт. ст.; *2* — при 264° и 102 мм рт. ст.; *3* — при 264° и 105 мм рт. ст.; *4* — при 320° и 102 мм рт. ст.



Фиг. 4. *1* — адсорбция фосфина при 320° и давлении 102 мм рт. ст. углем АР-2; *2* — десорбция; *3* — повторная адсорбция фосфина при 320° и давлении 102 мм рт. ст.; *4*— повторная десорбция

В таблице сопоставлены величины асдорбции фосфина в мг/г, а также десорбции фосфина и продуктов окисления его за счет кислорода катализатора. Кроме того, в той же таблице приведены данные, выражающие величину адсорбции кислорода в мг/г после процесса десорбции фосфина и продуктов его окисления.

Таблица

Температура в °С	Адсорбция фосфина в мг/г	Десорбция фосфина и продуктов его окисления в мг/г	Адсорбция кислорода в мг/г	Примечание
320	25	47,5	52,5	Десорбция активным углем, охлажденным до температуры жидкого азота
264	21,4	20,8	53,2	
264	21,4	2,0	22,9	Откачка ртутно-диффузионными насосами

При температурах 264 и 320° процесс десорбции, если судить как по величине десорбируемого вещества, так и по величине адсорбируемого в дальнейшем кислорода (см. таблицу), протекает различно в зависимости от методики эксперимента.

Интересно было выяснить, исчерпывается ли кислород образца угля АР-2 после первой хемосорбции фосфина при $p = 100$ мм рт. ст. Для этого были поставлены специальные опыты с повторной адсорбцией фосфина.

На фиг. 4 кривая *1* изображает процесс адсорбции фосфина при 320° на свежей порции угля АР-2, кривая *2* представляет процесс десорбции продуктов хемосорбции фосфина, кривая *3* — процесс повторной асдорбции фосфина на этой же порции угля и кривая *4* изображает процесс повторной десорбции. Во втором цикле (адсорбция — десорбция), так же как и на активном угле без добавок, наблюдается значительное увеличение (на 45%) адсорбции фосфина.

Это говорит за то что особые места, занятые молекулами кислорода в свежей порции угля при повторной адсорбции, занимаются молекулами фосфина. Таким образом, при первичной адсорбции фосфина происходит образование фосфинокислородного соединения в качестве первого этапа поверхностной реакции.

Если после процесса повторной адсорбции проводить десорбцию, то наблюдается только незначительное превышение (7% по весу) количества десорбируемых веществ над количеством повторного адсорбированного фосфина. Это указывает на то, что в первом, проведенном на свежем образце, процессе хемосорбции фосфина исчерпался почти весь кислород, связанный с поверхностью как самого угля, так и введенной добавки.

Адсорбция кислорода активным углем, обработанным фосфином при повышенных температурах

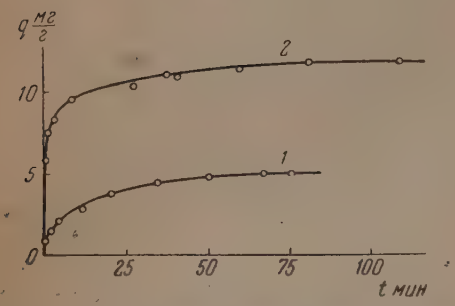
В наших работах [1, 2] мы уже отмечали, что повышение температуры обезгаживания угля с 17 до 320° приводит к увеличению количества фосфина, хемосорбированного при 17° с 5,3 мл/г НТД до 9,2 мл/г НТД. Проведение опытов при температуре 17° по окислению хемосорбированного фосфина газообразным кислородом показало, что значительная часть фосфина, хемосорбированного образцом угля, предварительно эвакуированным при 320°, не окисляется при 17°. Таким образом, фосфин, хемосорбированный особыми местами угля, очищенными только при тренировке при высокой температуре, не вступает во взаимодействие с газообразным кислородом при 17°.

Укажем, что для образцов углей с добавкой сульфата меди, с обработкой и без последующей обработки аммиаком наблюдается одинаковое протекание процесса адсорбции фосфина. Адсорбция кислорода образцом, обрабатывавшимся при приготовлении раствором аммиака и содержащим после прогрева окислы меди, происходит значительно быстрее (кривая *2* фиг. 5) по сравнению с углем, не обрабатывавшимся при приготовлении раствором аммиака. Таким образом, на угле, содержащем окислы меди, а не сульфат меди, сильно ускоряется процесс окисления при комнатной температуре.

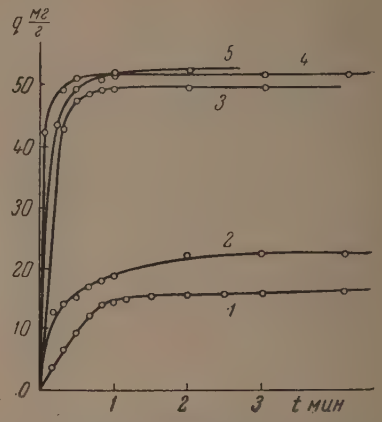
Величина и скорость адсорбции кислорода при 264—320° углем с добавкой соединений меди, на котором предварительно был адсорбирован фосфин, а затем десорбированы продукты хемосорбции его, в сильнейшей степени зависит от условий этой десорбции. Напомним, что десорбция посредством угля, охлажденного жидким азотом, приводит к удалению значительной части продуктов хемосорбции фосфина с навески каталитического угля. Так, при 320° количество десорбированного вещества вдвое превышает количество адсорбированного фосфина. Для такого угля наблюдается резкое повышение скорости и величины адсорбции кислорода из газовой фазы по сравнению с такой же навеской угля, с которой десорбция производилась откачкой ртутно-диффузионными насосами.

На фиг. 6 изображены 5 кривых, изображающих кинетику адсорбции кислорода при давлении ~9,5 мм рт. ст. и при разных температурах. Видно, что кривые *4*, *5*, снятые при температуре 320°, сравнительно мало отличаются от кривой *3*, представляющей кинетику адсорбции кислорода при 264°. Во всех этих опытах порции угля АР-2 обрабатывались предварительно фосфином при давлении $p = 105$ мм; метод десорбции

продуктов поверхностной реакции один и тот же, а именно,—применялся уголь, охлажденный до температуры жидкого азота. Конечные значения адсорбции кислорода в опытах 3, 4 и 5 были почти одинаковыми и составляли $q = 52{,}5$ мг/г при 320° и 53,4 мг/г при 264°, несмотря на резкое различие в величине предварительной десорбции.



Фиг. 5. Адсорбция кислорода: *1* — адсорбция кислорода при 19° и 10 мм рт. ст. активным углем с добавкой сульфата меди без обработки аммиаком, содержащим 9 мг/г необратимо адсорбированного фосфина; *2* — адсорбция кислорода при 17,5° и давлении 9,5 мм рт. ст. активным углем АР-2 (обработанным аммиаком), содержащим 9,6 мг/г необратимо адсорбированного фосфина



Фиг. 6. Адсорбция кислорода при 320° порциями активного угля АР-2, которые предварительно обрабатывались фосфином с последующей десорбцией: *1* — при 130° и 9 мм рт. ст.; *2* — при 264° и 10,5 мм рт. ст.; *3* — при 264° и 9 мм рт. ст.; *4* — при 320 и 9 мм рт. ст.; *5* — при 320° и 9,5 мм рт. ст.

В то же время в опыте при температуре 264°, когда предварительная откачка продуктов поверхностной реакции фосфина с активированно-адсорбированным кислородом производилась посредством ртутно-диффузионных насосов, была получена резко отличная кинетика адсорбции кислорода (см. кривую *2*, фиг. 6). Отметим, что адсорбция каких-либо загрязнений (паров ртути, паров смазки кранов) была исключена посредством двойной и тройной защиты ловушками, охлажденными жидким воздухом.

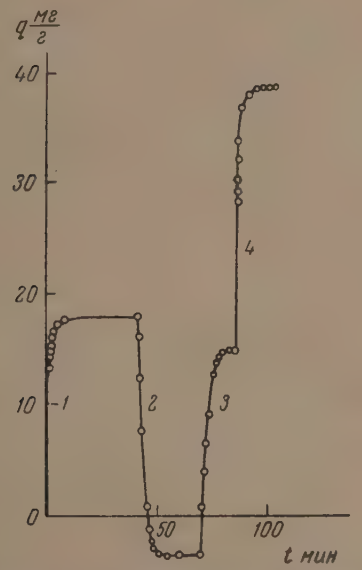
Величина адсорбции кислорода углем АР-2 в опытах (результаты которых изображены кривыми *5*, *4* и *3*, фиг. 6) равна количеству кислорода, необходимому для полного окисления адсорбированного фосфина. Из изложенных результатов экспериментов мы можем сделать вывод, что при температуре 264—320° активированно-адсорбированный фосфин окисляется в значительной степени за счет кислорода, активированно-адсорбированного и химически связанного как самим активным углем, так и добавкой соединений меди. Это явление будем называть поверхностной реакцией окисления фосфина.

Одинаковые величины адсорбции кислорода при 264 и 320° порциями каталитического угля получаются, повидимому, вследствие того, что предварительно десорбированное вещество, вероятно, является продуктом полного окисления фосфина (P_2O_5, H_2O), так как наличие или отсутствие его на поверхности активного угля не влияет на последующую адсорбцию кислорода.

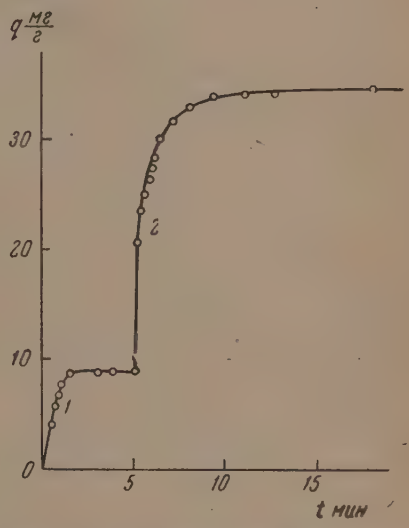
Можно думать, что после частичной десорбции продукта хемосорбции фосфина, при условии полного отсутствия кислорода при температуре в интервале 264—320°, возможно появление поверхностей металла и угля, свободных от активированно-сорбированного и химически связанного кислорода. Появление свободной от кислорода поверхности металла, по

Рогинскому [10], возможно только в исключительных случаях в самом конце каталитического процесса при избытке окисляемого материала над кислородом.

Подтверждением гипотезы о появлении поверхности, весьма активной по отношению к кислороду при стадийной адсорбции фосфина и десорбции продуктов его хемосорбции (при 264—320°), является следующее интересное наблюдение. После десорбции при 264° продукта хемосорбции фосфина поверхность угля АР-2 быстро и в значительной степени реагирует с кислородом при давлении 10^{-4} мм рт. ст. При подключении к весам с кварцевой пружиной работающих ртутно-диффузионного и масляного форвакуумного насосов, даже при наличии тройной защиты (от паров масла и ртути) ловушками, охлаждаемыми жидким воздухом, наблюдается увеличение веса порции угля за счет адсорбции (кривая *3*, фиг. 7).



Фиг. 7. *1* — адсорбция фосфина каталитическим углем АР-2 при 264° и давлении 105 мм рт. ст.; *2* — десорбция продуктов поверхностной реакции фосфина с кислородом катализатора; *3* — адсорбция кислорода при 264° и 10^{-4} мм рт. ст.; *4* — адсорбция кислорода при 264° и 10,5 мм рт. ст.



Фиг. 8. *1* — адсорбция кислорода при 264° и 0,015 мм рт. ст.; *2* — адсорбция кислорода при 264° и 10 мм рт. ст.

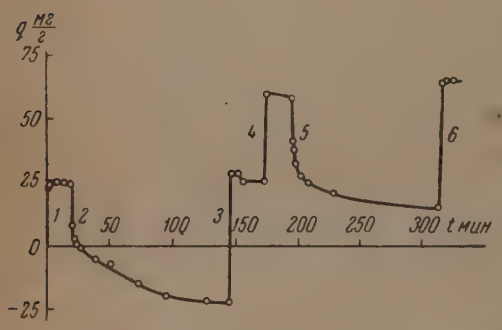
На той же фиг. 7 кинетика адсорбции фосфина представлена кривой *1*, десорбция продуктов хемосорбции фосфина изображена кривой *2*, кривая *4* представляет адсорбцию кислорода при давлении $p = 9$ мм рт. ст. Ориентировочный подсчет показывает, что при этих условиях (при давлении $p = 10^{-4}$ мм рт. ст. и температуре 264°) необходимо всего несколько ударов молекулы кислорода из газовой фазы, чтобы она адсорбировалась поверхностью.

Специальный опыт по адсорбции кислорода при низком давлении был поставлен с порцией угля АР-2, на котором предварительно производилась адсорбция фосфина при давлении $p = 75$ мм рт. ст. и при температуре 264°, а затем десорбция продуктов поверхностной реакции фосфина с кислородом катализатора. На фиг. 8 кривая *1* изображает кинетику адсорбции кислорода при давлении $p = 0{,}015$ мм рт. ст. и при температуре 264° и кривая *2* представляет кинетику асдорбции кислорода при давлении $p = 10$ мм рт. ст.

В связи с изложенным материалом представляет интерес упомянуть о работе Брунса [11] по активированной адсорбции кислорода активным углем и роли его в каталитическом процессе. В этой работе отмечается, что каталитически активными являются только те молекулы кислорода, которые менее прочно связаны активным углем, прочно же связанный кислород совершенно не реакционноспособен. По нашему мнению, в отношении каталитического окисления фосфина это, возможно, справедливо при комнатной температуре, но при 264—320° почти весь кислород, адсорбированный и химически связанный с углем АР-2, расходуется при хемосорбции фосфина.

Повторные циклы стадийного окисления фосфина на активном угле с добавкой медных соединений

Повторные опыты по адсорбции и десорбции фосфина углем АР-2 с последующей адсорбцией (хемосорбцией) кислорода из газовой фазы представляют значительный интерес с точки зрения регенерации каталитически активных центров и воспроизводимости каталитического цикла. Мы поставили опыты с повторными циклами стадийного окисления фосфина в адсорбированном слое на угле АР-2 при температурах 264 и 320°. На фиг. 9 изображены два повторных цикла окисления при 320°.



Фиг. 9. Повторные циклы стадийного окисления фосфина при температуре 320° на угле АР-2: *1* — адсорбция фосфина при 102 мм рт. ст.; *2* — десорбция; *3* — адсорбция кислорода при 9 мм рт. ст.; *4* — повторная адсорбция фосфина при 88 мм рт. ст.; *5* — десорбция; *6* — адсорбция кислорода при 88 мм рт. ст.

Первичный цикл стадийного окисления представлен кривой *1*, изображающей адсорбцию фосфина при давлении $p = 102$ мм рт. ст., кривой *2*, характеризующей десорбцию продуктов поверхностной реакции фосфина, кривой *3*, изображающей адсорбцию кислорода из газовой фазы (левая часть кривой *3*) и десорбцию (правая часть кривой *3*) перед вторым циклом. Характерной чертой этого цикла является то, что максимальная десорбция веществ имеет место после поверхностной реакции фосфина с кислородом катализатора.

Второй цикл стадийного окисления включает те же процессы, причем хемосорбция фосфина (несмотря на несколько пониженное давление по сравнению с первым циклом), изображенная кривой *4*, несколько больше, чем в первом цикле.

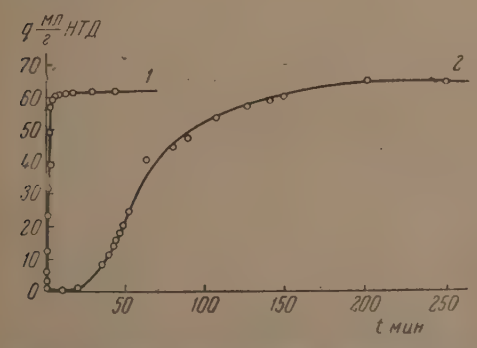
Очевидно, в первом цикле произошло формирование катализатора, затем проводилась десорбция продукта поверхностной реакции фосфина с кислородом катализатора (кривая *5*, фиг. 9) и, наконец, адсорбция кислорода, представленная кривой *6*, фиг. 9, оказавшаяся равной по величине адсорбции кислорода в первом цикле.

Таким образом, стадийный каталитический процесс окисления фосфина следует рассматривать как попеременное восстановление и окисление катализирующей поверхности.

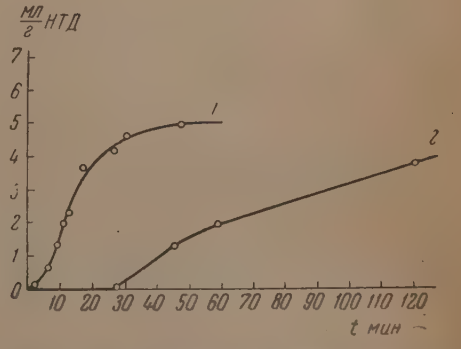
Ориентировочные опыты по хемосорбции фосфина закисью и окисью меди

Экспериментальное изучение роли носителя добавок катализирующих реакций окисления фосфина показало, что природа поверхности и пористость носителя играют весьма важную роль в образовании катализаторов. Активный уголь не только носитель каталитической добавки, но, как мы указывали выше, несомненно, на его поверхности при повышенной температуре происходит хемосорбция фосфина с последующим окислением. При температуре 18° процесс необратимой специфической адсорбции заметно протекает только на высокодиспергированных медных соединениях на угле. В отличие от угля АР-2 зерненые продажные закись и окись меди, растертые в тонкий порошок, весьма слабо (~2 мг/г) адсорбируют фосфин при комнатной температуре. Во-первых, это можно объяснить тем, что удельная поверхность этих окислов примерно на порядок меньше удельной поверхности окислов меди на угле АР. Во-вторых, повидимому, без угля в качестве носителя активность окислов меди значительно понижена.

При повышении температуры до 130° адсорбция фосфина как закисью, так и окисью меди резко возрастает и достигает 9—10% по весу для образцов, предварительно обработанных кислородом при той же температуре и при давлении $p = 30$ мм рт. ст. в течение 20—30 мин. Для сопоставления данных, полученных при адсорбции фосфина закисью и окисью меди, на фиг. 10 нанесены кривые кинетики адсорбции фосфина при давлении $p = 100$ мм рт. ст. и при температуре 130°. Видно, что адсорбция фосфина на окиси меди, изображенная кривой *2*, идет несравненно медленнее, чем на закиси меди при одинаковых условиях опыта. Помимо того, при адсорбции на окиси меди наблюдается период индукции ~10 мин., в течение которого (при 130°) адсорбции не наблюдается. По истечении периода индукции имеет место довольно резкое нарастание скорости адсорбции, так что взаимодействие фосфина с окисью меди можно отнести к топохимическим процессам.



Фиг. 10. Адсорбция фосфина окислами меди при 130° и 100 мм рт. ст.: *1* — адсорбция фосфина закисью меди; *2* — адсорбция фосфина окисью меди



Фиг. 11. Адсорбция кислорода при 130° окислами меди, содержащими хемосорбированный фосфин: *1* — адсорбция кислорода закисью меди при давлении 30 мм рт. ст.; *2* — адсорбция кислорода окисью меди при давлении 34 мм рт. ст.

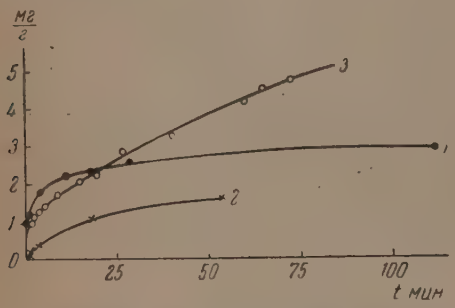
Кривая *1* фиг. 10 представляет кинетику адсорбции фосфина закисью меди. Процесс адсорбции начинается сразу же после впуска фосфина и с равномерной скоростью протекает почти до достижения равновесного состояния. По окончании адсорбции фосфина и после проведения процесса десорбции (всего десорбировано 7,1 мг/г) мы подвергали необратимо адсорбированный фосфин окислению. Адсорбция кислорода при давлении $p = 30$ мм рт. ст. и температуре 130° (кривая *2* фиг. 11) порцией окиси меди,

предварительно обработанной фосфином, протекала медленнее, чем порцией закиси меди (кривая *1* фиг. 11), также ранее обработанной фосфином.

При сравнении скорости окисления фосфина, хемосорбированного закисью меди и углем АР-2 с добавкой соединений меди, видно, что скорость окисления на последнем значительно больше. Это можно объяснить, во-первых, величиной удельной поверхности соединений меди на активном угле, весьма значительной по сравнению с удельной поверхностью закиси меди, а во-вторых, специфическим действием угля как компонента сложного катализатора.

Каталитическое окисление фосфина в смеси с кислородом в статических условиях

Опыты по каталитическому окислению фосфина в смеси с кислородом на угле АР-2 мы проводили при давлении $p = 0{,}4$ мм рт. ст. и ниже, так как при более высоких давлениях происходило самовоспламенение смесей стехиометрического состава $PH_3 + 2O_2$. Для измерения кинетики окисления фосфина в смеси с кислородом на угле АР-2 при температуре 18° мы использовали весы с кварцевой пружиной, так как при этой температуре продукты окисления удерживались активным углем с добавкой медных соединений. С целью получения меньших изменений давления при длительных опытах смесь фосфина с кислородом $PH_3 + 2O_2$ приготовлялась в колбе емкостью 6 л. Кривая кинетика процесса окисления фосфина с смеси с кислородом в контакте с углем АР-2 представлена на фиг. 12.



Фиг. 12. *1* — адсорбция фосфина при 18,3° и 0,1 мм рт. ст.; *2* — адсорбция кислорода при 18,3° и 27 мм рт. ст.; *3* — слитное окисление смеси фосфина с кислородом ($PH_3 + 2H_2O$) при 21° и 0,4 мм рт. ст.

Очевидно, что при давлениях смеси фосфина с кислородом $p \sim 0{,}4$ мм рт. ст. и при температуре 18° процесс активированной адсорбции не является стадией, лимитирующей скорость окисления фосфина. Стадией, лимитирующей скорость процесса, является при этих условиях окисление уже хемосорбированных молекул фосфина. Расчет константы скорости реакции каталитического окисления по уравнениям для скоростей реакции первого и второго порядков дал величину, сильно и монотонно убывающую со временем; через 60 мин. константы скорости, рассчитанные по формулам для реакции 1-го и 2-го порядка, упали в 10 раз. Это объясняется, во-первых, тем, что поверхность каталитического угля неоднородна, во-вторых, тем, что нелетучий продукт реакции тормозит скорость реакции окисления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать ряд выводов и наметить схему каталитического окисления фосфина в температурном интервале 18—320° на угле с добавкой медных соединений.

Наиболее быстрым процессом является физическая адсорбция фосфина. Одновременно с физической адсорбцией на угле с добавками имеет место специфическая необратимая сорбция фосфина, ускоряющаяся с температурой. Несомненно, что каталитическое окисление фосфина идет через ста-

дию специфической адсорбции. Мы показали, что наличие специфической химической адсорбции является необходимым, но не достаточным условием для того, чтобы происходило каталитическое окисление фосфина. Для молекул фосфина, хемосорбированных сульфатом меди, каталитическое окисление (при 20°) происходит весьма вяло. Так же вяло протекает процесс (при 20°) на особых местах активного угля с окислами меди, очищенными при тренировке в вакууме при высокой температуре. На основании наших экспериментов можно сделать заключение, что инициирующее действие на реакцию каталитического окисления фосфина оказывает закисная форма соединений меди.

При высоких температурах происходит хемосорбция фосфина не только добавкой, но и поверхностью самого каталитического угля. Самый уголь можно рассматривать в этих условиях как катализатор окисления фосфина. На угле образуется фосфино-кислородный комплекс, который претерпевает поверхностную реакцию окисления за счет кислорода, связанного поверхностью самого угля. Продукты поверхностной реакции окисления могут быть десорбированы в виде окислов фосфора и воды, причем образующиеся очищенные поверхности угля и добавки обладают значительной реакционной способностью в отношении присоединения газообразного молекулярного кислорода. Величина хемосорбции фосфина поверхностью чистого рекуперационного угля при 320° составляет только 20% от всего количества хемосорбированного фосфина углем АР-2 с добавкой соединений меди.

Интересно сопоставить количество молекул хемосорбированного фосфина и число атомов меди в грамме активного угля. Активный уголь АР-2 содержит соединения меди в количестве 4% по весу в пересчете на металл, т. е. 40 мг на грамм угля или $3{,}9 \cdot 10^{20}$ атомов меди. Максимальное количество фосфина, хемосорбированного при 320° углем с добавкой соединений меди, составляет 24,7 мг на грамм; из них 5,7 мг сорбированы поверхностью самого угля. Таким образом, добавкой медных соединений хемосорбировано 19 мг фосфина или $3{,}39 \cdot 10^{-20}$ молекул. Следовательно, один атом меди в виде окисла удерживает при 320° не более одной молекулы фосфористого водорода.

Исходя из совокупности данных, можно придти к выводу, что первичная специфическая адсорбция молекулы фосфина происходит при участии кислорода, находящегося на поверхности угля и в добавке, а последующее воздействие газообразного кислорода приводит к завершению процесса окисления фосфина и регенерации каталитической поверхности. Слитный каталитический процесс окисления фосфина следует рассматривать как весьма быстро следующие друг за другом процессы восстановления и окисления при комнатной температуре каталитической добавки — окислов меди, являющихся передатчиком кислорода. При повышенных температурах процесс восстановления и окисления захватывает не только каталитическую добавку, но также поверхность самого активного угля, покрытого хемосорбированным кислородом.

Хемосорбцию фосфина поверхностью самого угля при повышенных температурах следует рассматривать как восстановление фосфином поверхностного окисла углерода.

Продукты окисления (окислы, а не кислоты) могут быть при 250—300° десорбированы с катализатора углем, охлажденным до температуры жидкого воздуха. Хемосорбция фосфина добавкой медных соединений может быть представлена для частного случая взаимодействия с окисью меди на угле следующей схемой:

$$PH_3 + CuO = H_3PO + Cu; \quad (1)$$

$$2Cu + O_2 = 2CuO; \quad (2)$$

$$H_3PO + CuO = Cu + H_3PO_2; \quad (3)$$

$$H_3PO_2 + CuO = Cu + H_3PO_3; \quad (4)$$

$$H_3PO_3 + CuO = Cu + H_3PO_4; \quad (5)$$
$$4H_3PO_2 = 2PH_3 + P_2O_5 + 3H_2O; \quad (6)$$
$$3H_3PO_3 = H_3PO + P_2O_5 + 3H_2O. \quad (7)$$

Возможно, что параллельно вышеуказанным реакциям часть фосфина реагирует при высоких температурах с соединениями меди с образованием фосфида меди как промежуточного продукта, но при качественном аналитическом исследовании мы обнаружили незначительное образование фосфида меди в единичных опытах.

ВЫВОДЫ

1. Наличие специфической химической адсорбции фосфина на активном угле с добавками является необходимым, но не достаточным условием для протекания каталитического окисления фосфина.

2. Наиболее прочно хемосорбированные каталитическим углем молекулы фосфина окисляются кислородом очень медленно при комнатной температуре.

3. Повидимому, закисная форма меди на угле оказывает инициирующее действие на каталитическое окисление фосфина.

4. При повышенных температурах поверхность самого активного угля без добавок оказывает каталитическое действие на окисление фосфина кислородом воздуха.

5. В отсутствие газообразного кислорода между фосфином и кислородом катализатора — угля АР-2 при повышенных температурах происходит поверхностная реакция окисления с образованием окислов фосфора и воды. Десорбция продуктов реакций приводит к образованию поверхности катализатора, исключительно реакционноспособной в отношении адсорбции газообразного кислорода.

6. Первичным актом хемосорбции фосфина является образование фосфинокислородного комплекса на поверхности угля с добавками.

7. Каталитический процесс окисления фосфина газообразным кислородом на активном угле с добавкой окислов меди следует рассматривать как протекающий через образование промежуточных соединений с весьма быстро следующими друг за другом стадиями восстановления и окисления катализатора. При комнатной температуре таким катализатором являются окислы меди, а при высокой температуре также и поверхность самого угля.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
26.V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Андреев и Н. Н. Кавтарадзе, ДАН 60, 1193 (1948).
2. Е. А. Андреев и Н. Н. Кавтарадзе, «Проблемы кинетики и катализа». 6, 293, Изд. АН СССР (1949).
3. Bangham, Phil. Mag. 5, 373 (1928).
4. С. З. Рогински и Я. Б. Зельдович, Acta Phys. Chim. URSS. 1, 554 (1934).
5. Н. А. Шилов, Е. Шатуновская и К. В. Чмутов, Z. Phys. Chem. 150, стр. 31, (1930).
6. Lendle, Z. Phys. Chem. 172, 77 (1935).
7. Garner, J. Chem. Soc. 49, 156 (1927).
8. С. П. Жданов, ДАН 61, 853 (1949).
9. R. Fricke u. G. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, 1938.
10. С. З. Рогинский, «Проблемы кинетики и катализа», 4, 181, Госхимиздат (1940).
11. Б. П. Брунс, ЖФХ 21, № 9 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и Н. С. КОЛОДИНА

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Исследование электронных спектров полимеров представляется существенным как в теоретическом, так и в практическом отношении. С одной стороны, было бы интересным найти новые спектрально-аналитические признаки, позволяющие судить о составе и строении полимеров. С другой стороны, для теории молекулярных спектров было бы важно выяснить, как влияет регулярность строения полимерной цепочки на электронный спектр. Как показали экспериментальные исследования Обреимова, Прихотько, Родниковой и Эйчис [1], взаимодействие регулярно расположенных молекул в кристаллах приводит к существенному отличию его спектра от спектров отдельных молекул, из которых он построен.

Теория спектров молекулярных кристаллов была дана Давыдовым [2], показавшим, что резонансное взаимодействие молекул в кристалле, которое может рассматриваться, как распространение волны возбуждения — экситона, действительно должно приводить к появлению новых, сильно поляризованных линий в электронном спектре. Можно было думать, что такого рода явления возможны и в линейных полимерах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

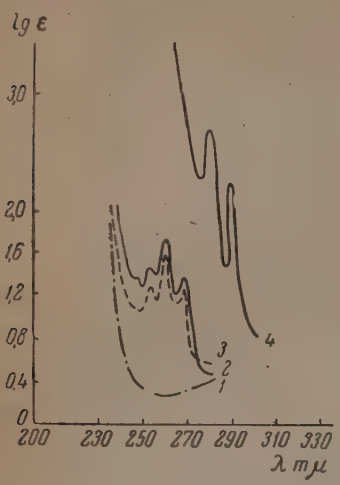
В качестве объектов исследования нами были взяты полимеры, обладающие характерным поглощением в достаточно близкой ультрафиолетовой области спектра. Мы исследовали полистирол и полимеры некоторых галогенопроизводных стирола. Спектры полимеров сравнивались со спектрами гидрированных мономеров, полученных в аналогичных условиях — в растворах, в тех же растворителях и при той же молярной концентрации, рассчитанной на мономерное звено. Изучены следующие пары:

1. Полистирол — этилбензол.
2. Полиортобромстирол — ортобромтолуол.
3. Поли-2,5-дихлорстирол-2,5-дихлорэтилбензол.

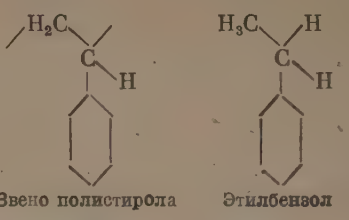
Все спектры получались для растворов в хлороформе. Концентрация для первой пары равнялась 0,019 мол. (в расчете на этилбензол), для двух других — того же порядка. Полученный нами спектр поглощения полистирола в циклогексане не отличается существенным образом от спектра полистирола в хлороформе. Спектры исследовались при помощи кварцевого спектрографа ИСП-22 и кварцевого фотоэлектрического спектрофотометра СФ-11. В первом случае применялись кварцевые кюветы с набором вкладышей — толщина слоя менялась от 0,05 до 10 мм.

На фиг. 1 показаны кривые поглощения полистирола и этилбензола в хлороформе, полученные обычными методами фотографической фотометрии. На той же фигуре приведена кривая поглощения стирола в хлороформе. Спектр стирола резко отличается от спектров полистирола и этилбензола, что является естественным следствием различия в химическом строении этих веществ.

Спектры полистирола и этилбензола практически тождественны. Это показывает, что спектр полистирола в исследованной области определяется электронными переходами, локализованными в отдельном звене молекулы, точнее, в бензольном кольце:

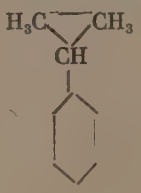


Фиг. 1. *1* — хлороформ; *2* — полистирол в хлороформе; *3* — этилбензол в хлороформе; *4* — стирол в хлороформе



Звено полистирола Этилбензол

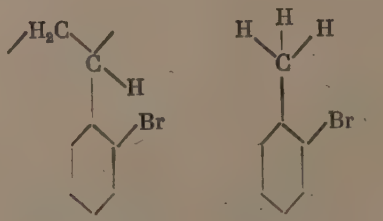
Незначительные различия в спектрах полистирола и этилбензола, возможно, связаны с различием в строении. Можно было бы ожидать еще лучшего совпадения спектра полистирола и изопропилбензола:



В спектре хорошо выявляется колбательная структура — положение максимумов полос поглощения 269, 262, 255, 249 mμ. Расстояния между максимумами соответствуют частоте колебаний бензольного кольца. Таким образом, в этом случае полимеризация не оказывает влияния на спектр в области полос поглощения бензольных колец. «Коллективные» спектральные полосы, подобные наблюдаемым в спектрах молекулярных кристаллов, в спектре полистирола не наблюдаются. Это показывает, что цепочка полистирола не имеет регулярного пространственного расположения — полимер подобен жидкости, а не кристаллу.

Резкое различие в электронных спектрах поглощения полистирола и стирола создает возможность количественного определения содержания незаполимеризовавшегося стирола в полистироле методом спектрофотометрии.

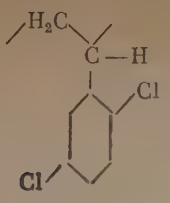
На фиг. 2 приведены кривые поглощения полибромстирола и ортобромтолуола в хлороформе:



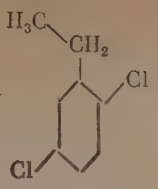
Звено полимера Ортобромтолуол

Картина в этом случае сходна с полученной для полистирола. Спектры полимера и мономера практически совпадают. Положение максимумов поглощения (колебательная структура) для полимера 278, 269, 262, 255 mμ.

На фиг. 3 приведены кривые поглощения поли-2,5-дихлорстирола и 2,5-дихлорэтилбензола в хлороформе:

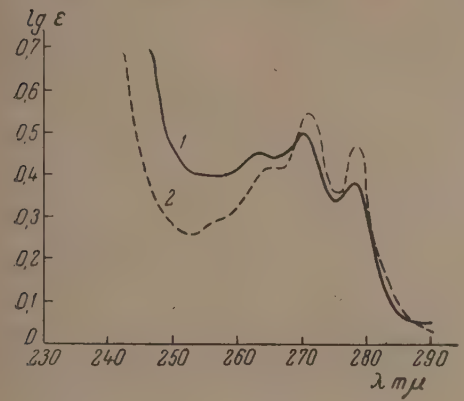


Звено полимера

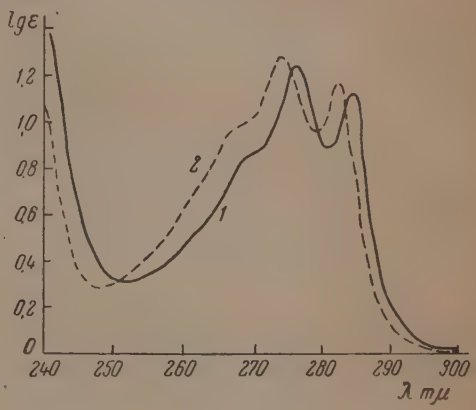


2,5-Дихлорэтилбензол

Результат, полученный в этом случае, более интересен. И здесь спектры мономера и полимера совершенно подобны друг другу, но спектр полимера смещен по сравнению со спектром мономера на 30 Å. Максимумы поглощения в спектре полимера расположены при 284, 276, 269 и 261 mμ.



Фиг. 2. *1* — полиортобромстирол; *2* — ортобромтолуол

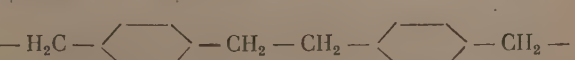


Фиг. 3. *1* — поли-2,5-дихлорстирол; *2* — пара-дихлорэтилбензол

Имеющиеся в настоящее время данные недостаточны для того, чтобы дать однозначное объяснение наблюдаемому смещению спектра. Не исключено, что оно объясняется резонансным взаимодействием бензольных колец, подобным установленному в молекулярных кристаллах. Бóльшая регулярность в их расположении может определяться взаимодействием симметрично направленных диполей C—Cl. С другой стороны, возможно, что наблюдаемое смещение спектра полимера в сторону бóльших длин волн определяется обычными ван-дер-ваальсовыми ориентационными силами, действующими внутри одной и той же полимерной молекулы. Определяющим фактором опять-таки является дипольный момент C—Cl-связи. Мы полагаем, что это последнее предположение более правдоподобно. Так или иначе, в этом случае полимеризация приводит к заметному эффекту в электронном спектре поглощения.

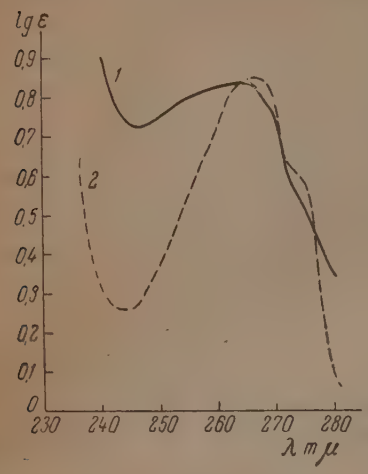
Для более глубокого изучения влияния полимеризации на электронный спектр нужны опыты, поставленные при низких температурах. Так как полученные данные свидетельствуют о некристаллическом строении полимеров, трудно ожидать, что в их низкотемпературных спектрах проявятся специфические эффекты, наблюдаемые в спектрах молекулярных кристаллов. Тем не менее, можно думать, что при низкой температуре спектр полимера будет характеризоваться более резко выраженной колебательной структурой полос.

Наряду с указанными соединениями мы исследовали спектр полифениленэтила *:



* Образец этого вещества был любезно предоставлен нам В. В. Коршаком, за что мы выражаем ему нашу благодарность.

Полифениленэтил, который может рассматриваться как изомер полистирола, представляет собой вязкое, смолистое вещество, темнокоричневой окраски. От этой окраски не удается избавиться никакими методами очистки, известными практике химических лабораторий. Спектроскопическое исследование должно было, в частности, показать, чем определяется эта окраска — наличием примесей или самим веществом. Последнее предположение противоречит всем данным по цветности органических соединений, известным в настоящее время.



Фиг. 4. *1* — полифениленэтил; *2* — параксилол.

На фиг. 4 показаны кривые поглощения растворов в хлороформе полифениленэтила и параксилола:

Последнее вещество представляет аналог отдельного звена цепочки полифениленэтила. Мы видим, что спектры полимера и мономера сходны друг с другом, характеризуясь одной и той же интенсивной полосой поглощения в области 264 mμ. Полифениленэтил не имеет резко выраженных полос поглощения в длинноволновой области. Мы полагаем, что сходство спектров полифениленэтила и параксилола доказывает, что окраска полимера определяется небольшим содержанием смолистых примесей, возникших в процессе его получения.

Мы благодарим доцента Л. В. Смирнова за помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование ультрафиолетовых спектров поглощения полистирола и некоторых его производных и сопоставление этих спектров со спектрами веществ, имеющих строение, аналогичное мономерным звеньям полимеров.

2. Установлены признаки сходства и различия в спектрах полимера и аналога мономерного звена. Показано, что спектр полифенилэтила сходен со спектром параксилола.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии Наук СССР

Поступило
18.V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Прихотько, Изв. АН СССР, серия физ. 12, 499 (1948); А. Ю. Эйчис, там же 14 (1950).
2. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Изд. АН УССР, Киев (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и О. В. НОГИНА

ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХХЛОРИСТЫХ АЛКОКСИТИТАНОВ ИЗ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА И СПИРТОВ

В 1870 г. Фридель и Крафтс [1] сообщили, что при взаимодействии четыреххлористого титана с диэтиловым эфиром они получили кристаллическое вещество, дающее при перегонке хлористый этил, диэтиловый эфир и кристаллический продукт, состав которого, по мнению авторов, отвечал формуле $C_2H_5OTiCl_3$. Позднее эта реакция вновь изучалась [2], при этом были выделены два двойных соединения состава: $C_2H_5OC_2H_5 \cdot TiCl_4$ и $3C_2H_5OC_2H_5 \cdot 2TiCl_4$ и затем термическим разложением их получено некоторое количество треххлористого этоксититана. Было опубликовано также сообщение [3], в котором описывался ряд соединений четыреххлористого титана со сложными эфирами. Автор получил три двойных соединения этилацетата с четыреххлористым титаном состава: $2TiCl_4 \cdot CH_3COOC_2H_5$; $TiCl_4 \cdot CH_3COOC_2H_5$ и $TiCl_4 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ и соответствующие соединения этилбензоата. По мнению автора, полученные вещества представляют собой комплексные соединения треххлористого этоксититана и двухххлористого диэтоксититана типа:

$$2TiCl_4 \cdot CH_3COOC_2H_5 = C_2H_5OTiCl_3 \cdot TiCl_4 \cdot CH_3COCl;$$

$$TiCl_4 \cdot CH_3COOC_2H_5 = C_2H_5OTiCl_3 \cdot CH_3COCl;$$

$$TiCl_4 \cdot 2CH_3COOC_2H_5 = (C_2H_5O)_2TiCl_2 \cdot 2CH_3COCl.$$

Доказательством этого автор считает тот факт, что треххлористый этоксититан, полученный им, повидимому, по вышеупомянутому способу Фриделя и Крафтса, при взаимодействии с четыреххлористым титаном и хлористым ацетилом образует то же соединение, которое было получено при сливании эквимолекулярных количеств четыреххлористого титана и этилацетата.

Нам кажется сомнительным, чтобы образование треххлористого этоксититана, требующее жестких условий, могло происходить при простом сливании реагентов. Вероятно, дело здесь ограничивается образованием двойных соединений четыреххлористого титана со сложными эфирами. Что касается реакции треххлористого этоксититана с хлористым ацетилом, то, возможно, здесь она шла по схеме:

$$C_2H_5OTiCl_3 + CH_3COCl \rightarrow TiCl_4 \cdot CH_3COOC_2H_5.$$

Сравнительно недавно было упомянуто [4] о попытке получения треххлористого этоксититана. Повидимому, авторы действовали хлористым ацетилом на двухххлористый диэтоксититан, но получить желаемого соединения им не удалось.

Таким образом, до последнего времени был известен только один представитель треххлористых алкоксититанов [2] — треххлористый этоксититан. Реакция, при помощи которой это вещество было получено, идет сложно, с образованием ряда побочных продуктов. К недостаткам этого метода следует отнести и малую доступность многих простых эфиров (например вторичных и третичных).

Следует отметить, что Лучинский [5] изучал взаимодействие четыреххлористого титана с фенолами и при этом в случае фенола и *м*-нитрофенола получил треххлористые арилоксититаны, а в случае *р*-хлорфенола, *о*- и *р*-нитрофенолов — двухлористые диарилоксититаны. Автор не изучал причин того, что с одними фенолами реакция с четыреххлористым титаном приводит к получению двугалоидных соединений, а с другими — останавливается на стадии замещения лишь одного атома хлора в четыреххлористом титане.

Изучая химию алифатических соединений, содержащих титан [6, 7, 8], мы решили разработать метод синтеза треххлористых алкоксититанов, исходя из спиртов и четыреххлористого титана. До настоящего времени во всех описанных случаях непосредственное действие спиртов на четыреххлористый титан изучалось в условиях применения большого избытка спирта [4]. При этом единственными продуктами реакции являлись двойные соединения двухлористых диалкоксититанов со спиртами состава $(RO)_2TiCl_2 \cdot ROH$. Поскольку было очевидно, что эта реакция идет через стадию образования трихлорида, мы предположили, что при проведении реакции в присутствии избытка четыреххлористого титана удастся в качестве главного продукта получить треххлористые алкоксититаны.

Действительно, при проведении реакции между этиловым спиртом и десятикратным избытком четыреххлористого титана при нагревании был получен в качестве единственного продукта реакции треххлористый этоксититан. В дальнейшем мы нашли, что более удобно проводить это взаимодействие в среде инертного растворителя, применяя при этом сравнительно небольшой избыток четыреххлористого титана. Нами в качестве среды применялись четыреххлористый углерод и петролейный эфир. Существенно, чтобы раствор спирта приливался к раствору четыреххлористого титана, а не наоборот. После сливания растворов реакционная смесь несколько часов кипятилась до прекращения выделения хлористого водорода, затем растворитель отгонялся и полученный продукт фракционировался в вакууме.

Этот метод синтеза треххлористых алкоксититанов является удобным. Он прост в выполнении и приводит к количественным выходам продуктов. Метод испытан нами на примерах первичных спиртов нормального и изостроения и с заместителями в предельной цепи.

Полученные треххлористые этоксититан, н.пропоксититан, изобутоксититан, изоамилоксититан и н.гексилоксититан представляют собой кристаллические, весьма гигроскопичные, легко гидролизующиеся вещества. Они плавятся при невысоких температурах и в вакууме возгоняются и без разложения перегоняются. Перечисленные вещества хорошо растворяются в диэтиловом эфире, бензоле, труднее — в четыреххлористом углероде, петролейном эфире, хлороформе.

Несколько отличается от вышеприведенных веществ полученный нами треххлористый β-метоксиэтоксититан $CH_3OCH_2CH_2OTiCl_3$. Это соединение не растворяется в обычных растворителях и плавится значительно выше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все описанные ниже опыты проводились с тщательно высушенными реактивами и в условиях, исключающих доступ влаги воздуха.

Получение треххлористого н. пропокситиана (н. $C_3H_7OTiCl_3$). В двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, защищенными от влаги воздуха колонками с фосфорным ангидридом, было помещено 142,5 г (0,75 мол.) четыреххлористого титана и 300 мл абсолютного петролейного эфира (фракция 50—80°). Из капельной воронки в колбу постепенно было прибавлено 30 г (0,5 мол.) тщательно высушенного н. пропилового спирта, растворенного в 200 мл петролейного эфира. Примерно в течение часа бурно выде-

лялся хлористый водород. Далее реакционная масса три часа кипятилась на бане. Затем от раствора была отогнана часть петролейного эфира и остаток охлажден льдом с солью. Выпавший при этом осадок был отделен и перегнан при 11 мм; при этом он кипел при 83—85°. При второй перегонке вещество перегналось при 100—102° при 23 мм. Выход сырого продукта 103 г (96,5% от теории).

Найдено %: C 16,79; 16,79; H 3,19; 3,38; Cl 49,64; 49,65; Ti 22,10; 22,16

$C_3H_7OTiCl_3$. Вычислено %: C 16,88; H 3,31; Ti 22,45; Cl 49,86

Треххлористый н.пропоксититан представляет собой кристаллическое светложелтое вещество, гигроскопичное и легко гидролизующееся. Температура плавления пробы перегнанного образца в запаянном капилляре 65—67°.

Получение треххлористого этоксититана $C_2H_5OTiCl_3$. Опыт проводился как предыдущий. К 142 г (0,75 мол.) четыреххлористого титана в 300 мл петролейного эфира (фракция 50—80°) было постепенно прибавлено 23 г (0,5 мол.) абсолютного этилового спирта в 200 мл петролейного эфира. Реакционная смесь кипятилась на бане 8 час. до полного прекращения выделения хлористого водорода. На утро из реакционной смеси выпал осадок, декантацией с которого был отделен раствор. Затем большая часть петролейного эфира была отогнана от раствора. Из остатка после вымораживания выпало еще некоторое количество продукта. Общий выход составил 87 г (87,5% от теории). Полученное кристаллическое светложелтое вещество, гигроскопичное и легко гидролизующееся, перегналось при атмосферном давлении при 185—186°. Литературные данные [2]: для $C_2H_5OTiCl_3$ т. кип. 186—188°.

Найдено %: C 12,09; 11,85; H 2,38; 2,47; Cl 53,21; 53,27; Ti 23,90; 23,62

$C_2H_5OTiCl_3$. Вычислено %: C 12,04; H 2,53; Cl 53,37; Ti 24,03

Получение треххлористого изобутоксититана изо-$C_4H_9OTiCl_3$. Опыт проводился, как предыдущие, но в среде четыреххлористого углерода. К 95 г (0,5 мол.) четыреххлористого титана в 125 мл четыреххлористого углерода постепенно было прибавлено 24,7 г (0,33 мол) изобутилового спирта в 100 мл четыреххлористого углерода. Реакционная смесь кипятилась 9 час. По охлаждении осадок был отфильтрован. Полученный при этом кристаллический продукт перегнался при 9 мм при 92—94°. Температура плавления перегнанного вещества (в запаянном капилляре) 81—83°.

Найдено %: C 21,39; 21,72; H 3,81; 4,17; Cl 46,42; 45,73; Ti 21,14; 20,82

$C_4H_9OTiCl_3$. Вычислено %: C 21,13; H 3,99; Cl 46,78; Ti 21,06

Выход сырого продукта близок к теоретическому. Треххлористый изобутоксититан представляет собой кристаллическое вещество, гигроскопичное и легко гидролизующееся.

Получение треххлористого изоамилоксититана изо-$C_5H_{11}OTiCl_3$. Опыт был проведен подобно предыдущим. К 142,5 г (0,75 мол.) четыреххлористого титана в 300 мл петролейного эфира было прибавлено 44 г (0,5 мол.) изоамилового спирта в 200 мл петролейного эфира. Реакционная смесь кипятилась на бане 5 час. до прекращения выделения хлористого водорода. Из реакционной смеси было выделено 115 г продукта (95,5% от теории). Полученный треххлористый изоамилоксититан — кристаллическое светложелтое вещество, гигроскопичное и легко гидролизующееся, перегоняющееся в вакууме при 110—111° и 17 мм. Температура плавления перегнанного вещества в запаянном капилляре 50—60°. Вещество возгоняется.

Найдено %: C 24,91; 24,63; H 4,88; 4,95; Ti 19,52; 19,56
$C_5H_{11}OTiCl_3$. Вычислено %: C 24,87; H 4,59; Ti 19,84

Получение треххлористого н. гексилоксититана н. $C_6H_{13}OTiCl_3$. Опыт был проведен подобно предыдущим. К 112 г (0,58 мол.) четыреххлористого титана в 150 мл петролейного эфира было прибавлено постепенно 40 г (0,39 мол.) н. гексилового спирта в 150 мл петролейного эфира. После приливания раствора гексилового спирта из реакционной смеси сразу выпадал осадок, смесь кипятилась в течение 3 час. до прекращения выделения хлористого водорода.

Полученный треххлористый н. гексилоксититан—кристаллическое светложелтое вещество, гигроскопичное и легко гидролизующееся, перегоняющееся в вакууме при 120—122° и 8 мм. Температура плавления пробы дважды перегнанного продукта в запаянном капилляре 47,5—49°. Выход сырого продукта близок к количественному.

Найдено %: Cl 40,86; 41,33; Ti 18,70; 18,90
$C_6H_{13}OTiCl_3$. Вычислено %: Cl 41,65; Ti 18,75

Получение треххлористого β-метоксиэтоксититана $CH_3OCH_2CH_2OTiCl_3$. Опыт проводился, как предыдущие. К 142,5 г (0,75 мол.) четыреххлористого титана в 150 мл четыреххлористого углерода было постепенно прибавлено 38 г (0,5 мол.) β-метоксиэтилового спирта в 125 мл четыреххлористого углерода. Реакционная смесь кипятилась 4 часа. Выпавший осадок был отфильтрован. Полученный продукт не растворяется в петролейном эфире, четыреххлористом углероде, бензоле, диэтиловом эфире. Продукт анализировался после многократной промывки диэтиловым эфиром и петролейным эфиром (30—50°) и сушки в вакууме.

Найдено %: C 15,80; 15,84; H 3,16; 3,22; Cl 46,33 46,40; Ti 20,50; 20,40
$CH_3OCH_2CH_2OTiCl_3$. Вычислено %: C 15,71; H 3,08; Cl 46,38; Ti 20,88

Вещество медленно возгоняется в вакууме при нагревании на масляной бане (160—180°) и 5 мм. Возогнанный продукт расплавился в запаянном капилляре при 164—166°. Выход сырого продукта близок к теоретическому.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод синтеза треххлористых алкоксититанов, основанный на взаимодействии спиртов и четыреххлористого титана.
2. Получены ранее не описанные треххлористые н. пропоксититан, изо-бутоксититан, изо-амилоксититан, н. гексилоксититан и β-метоксиэтоксититан.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
29.V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Friedel, M. Crafts, Bull. Soc. Chim. (2), 14, 98 (1870).
2. P. P. Bedson, J. Chem. Soc. 29, 309 (1876).
3. E. Demarcay, Bull. Soc. Chim. (N. S.) 20, 127 (1873).
4. J. S. Jennings, W. Wardlaw, W. J. R. Way, J. Chem. Soc. 637 (1936).
5. Г. П. Лучинский, ЖОХ 6, 481 (1936); 7, 2045 (1937).
6. О. В Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 327 (1950).
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 518 (1951).
8. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 76 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

О. А. РЕУТОВ и Ю. Г. БУНДЕЛЬ

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ МЫШЬЯКОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ АРИЛАЗОКАРБОНОВЫЕ СОЛИ

Несмеяновым [1], Птицыной [2] и одним из нас разработаны методы синтеза ароматических ртутноорганических и сурьмяноорганических соединений путем взаимодействия калиевых солей арилазокарбоновых кислот с сулемой или треххлористой сурьмой соответственно:

$$ArN_2CO_2K + HgCl_2 \rightarrow ArHgCl + N_2 + CO_2 + KCl;$$
$$ArN_2CO_2K + SbCl_3 \rightarrow ArSbCl_2 + N_2 + CO_2 + KCl.$$

В настоящей работе этот метод распространен на синтез мышьяковоорганических соединений.

Арилазокарбоновокислые соли, как и следовало ожидать, легко реагируют с треххлористым мышьяком на холоду в ацетоне или этилацетате, давая соответствующие мышьяковоорганические соединения. Так, послед-

Взаимодействие арилазокарбоновых солей с треххлористым мышьяком

Температура реакции 18—20°; растворитель — ацетон; избыток $AsCl_3$ — 50%

№ по пор.	Арилазокарбоновая соль	Продукты реакции в %			Суммарный выход в %
		ArAsO	$(Ar_2As)_2O$	$ArAs(OH)_2$	
1	$C_6H_5-N=N-C(=O)OK$	42	21	—	63
2	$p\text{-}CH_3C_6H_4-N=N-C(=O)OK$	32	20	—	52
3	$p\text{-}BrC_6H_4-N=N-C(=O)OK$	47	34	—	81
4	$p\text{-}O_2NC_6H_4-N=N-C(=O)OK$	—	—	64	64
5	$\beta\text{-}C_{10}H_7-N=N-C(=O)OK$	—	—	30	30
6	$2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2-N=N-C(=O)OK$	36	—	—	36

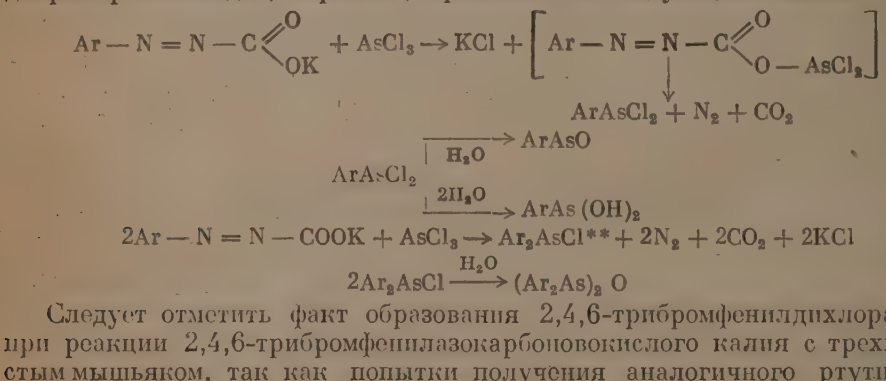
ние были получены при реакции треххлористого мышьяка с фенилазокарбоновокислым, *p*-толилазокарбоновокислым, *p*-бромфенилазокарбоновокислым, *p*-нитрофенилазокарбоновокислым, β-нафтилазокарбоновокислым и 2,4,6-трибромфенилазокарбоновокислым калием.

Подробное изучение реакции фенилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком показало, что оптимальные условия этой реакции заключаются в медленном присыпании калиевой соли к перемешиваемому ацетоновому раствору треххлористого мышьяка (50% избыток) при комнатной температуре. В дальнейшем эти условия соблюдались при проведении реакций всех остальных арилазокарбоновых солей с треххлористым мышьяком.

Разделение образующихся мышьяковоорганических соединений проводилось после щелочного гидролиза* их в соответствующие ариларсиноксиды или арилмышьяковистые кислоты. Результаты опытов сведены в таблице.

Как видно из таблицы продукты реакции представляют собой моноариларсиноксиды, диариларсиноксиды и моноарилмышьяковистые кислоты, т. е. исключительно соединения трехвалентного мышьяка, в отличие от синтеза сурьмяноорганических соединений через арилазокарбоновые соли [2], где образуются органические соединения как трехвалентной, так и пятивалентной сурьмы.

Образование моноариларсиноксидов, арилмышьяковистых кислот и диариларсиноксидов, вероятно, протекает по следующим схемам:



$$Ar-N=N-C(=O)-OK + AsCl_3 \rightarrow KCl + \left[Ar-N=N-C(=O)-O-AsCl_2\right] \downarrow$$

$$\downarrow \; ArAsCl_2 + N_2 + CO_2$$

$$ArAsCl_2 \xrightarrow[H_2O]{} ArAsO$$

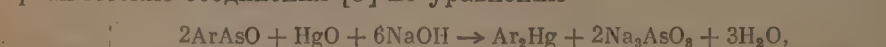
$$ArAsCl_2 \xrightarrow{2H_2O} ArAs(OH)_2$$

$$2Ar-N=N-COOK + AsCl_3 \rightarrow Ar_2AsCl^{**} + 2N_2 + 2CO_2 + 2KCl$$

$$2Ar_2AsCl \xrightarrow{H_2O} (Ar_2As)_2O$$

Следует отметить факт образования 2,4,6-трибромфенилдихлорарсина при реакции 2,4,6-трибромфенилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком, так как попытки получения аналогичного ртутноорганического [1] и сурьмяноорганического [2] соединения не увенчались успехом. Повидимому, трибромфенильные соединения ртути и сурьмы не могут образоваться вследствие пространственных препятствий, создаваемых двумя атомами брома в орто-положениях. В связи с меньшим объемом атома As (ван-дер-ваальсовы радиусы Hg,Sb и As равны 2,3 Å, 2,2 Å и 2,0 Å соответственно) пространственные препятствия в этом случае уменьшены или вовсе отсутствуют; кроме того, при образовании трибромфенильного производного мышьяка важным фактором, повидимому, является большая прочность мышьяк-углеродной связи вообще.

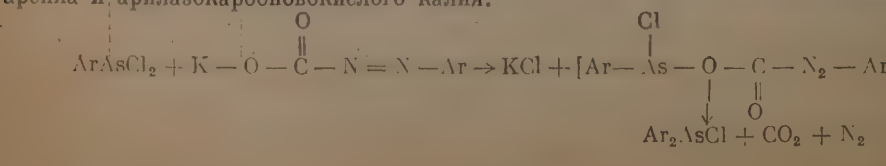
Хотя ароматические мышьяковоорганические соединения в щелочной среде при взаимодействии с окисью ртути обычно превращаются в ртутноорганические соединения [3] по уравнению



$$2ArAsO + HgO + 6NaOH \rightarrow Ar_2Hg + 2Na_3AsO_3 + 3H_2O,$$

* 2,4,6-Трибромфенилдихлорарсин был гидролизован водой без добавления щелочи.

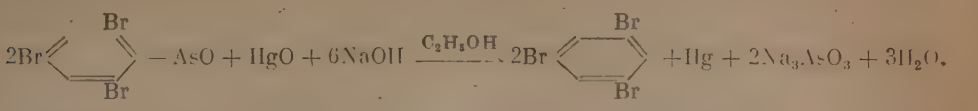
** Возможно, что диарилхлорарсин образуется при взаимодействии арилдихлорарсина и арилазокарбоновокислого калия:



$$ArAsCl_2 + K-O-C(=O)-N=N-Ar \rightarrow KCl + [Ar-As(Cl)-O-C(=O)-N_2-Ar]$$

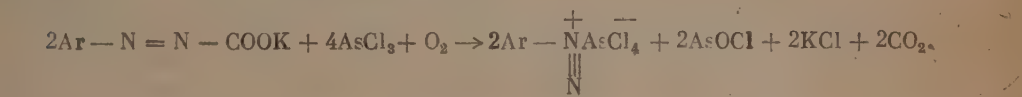
$$\downarrow \; Ar_2AsCl + CO_2 + N_2$$

полученный нами 2,4,6-трибромфениларсиноксид в этих условиях реагирует иначе, а именно — с образованием 1,3,5-трибромбензола и металлической ртути:



Нами было обнаружено, что реакционная смесь непосредственно после взаимодействия фенилазокарбоновокислого и *p*-бромфенилазокарбоновокислого калия с $AsCl_3$ под действием цинковой пыли интенсивно выделяет азот. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при взаимодействии арилазокарбоновокислых солей с $AsCl_3$, кроме образования мышьяковоорганических соединений, происходит побочная реакция, заключающаяся в образовании двойных солей хлористого арилдиазония и треххлористого мышьяка *.

Образование $ArN_2Cl \cdot AsCl_3$, как и образование солей Мэя при взаимодействии ArN_2CO_2K с $SbCl_3$ [2], происходит с участием кислорода воздуха, вероятно, по следующему уравнению:



Следует отметить, что эта реакция идет значительно легче, чем аналогичная реакция с $SbCl_3$; проба с цинковой пылью указывает на наличие двойной диазониевой соли в реакционной смеси сразу же после окончания присыпания ArN_2CO_2K к раствору $AsCl_3$, в то время как в случае $SbCl_3$ для протекания такой реакции необходим контакт реакционной смеси с кислородом воздуха в течение нескольких часов. Если проводить реакцию ArN_2CO_2K с $AsCl_3$ в токе азота, исключив доступ кислорода воздуха, двойной диазониевой соли не образуется.

Попытки выделить $ArN_2Cl \cdot AsCl_3$ из реакционной смеси в чистом виде таким путем, как были выделены соли Мэя при реакции арилазокарбоновокислых солей с треххлористой сурьмой [2], к успеху не привели. Этот результат, однако, не был неожиданным, так как описанные в литературе двойные соли хлористого *p*-толилдиазония и треххлористого мышьяка ($C_7H_7N_2Cl \cdot AsCl_3$ и $C_7H_7N_2Cl \cdot 2AsCl_3$) весьма неустойчивы [4]. Для того чтобы изучить свойства двойной соли хлористого фенилдиазония и $AsCl_3$, мы получили это соединение в среде ацетона по обменной реакции:

$$C_6H_5N_2Cl \cdot FeCl_3 + AsCl_3 \rightarrow C_6H_5N_2Cl \cdot AsCl_3{}^{**} + FeCl_3,$$

высаживая эфиром $C_6H_5N_2Cl \cdot AsCl_3$ из ацетонового раствора. Полученное вещество в твердом виде может храниться несколько часов без разложения, но очень быстро разлагается в ацетоновом, этилацетатном растворах и особенно — при соприкосновении с эфиром ***.

Нам удалось доказать образование двойной соли $C_6H_5N_2Cl$ и $AsCl_3$ при реакции $C_6H_5N_2CO_2K$ с $AsCl_3$ следующим образом. Реакция фенилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком проводилась в то-

---

* Арилазокарбоновокислые соли цинковой пылью не разлагаются.

** В действительности образуется приблизительно эквимолекулярная смесь $C_6H_5N_2Cl \cdot AsCl_3$ и $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot AsCl_3$.

*** Весьма вероятно, что двойные соли $ArN_2Cl \cdot AsCl_3$ образуются не только при реакции $C_6H_5N_2CO_2K$ и *p*-$BrC_6H_4N_2CO_2K$ с $AsCl_3$, но и во всех остальных случаях; то, что они не были обнаружены пробой с цинковой пылью, возможно, объясняется их разложением уже в период проведения реакции ArN_2CO_2K с $AsCl_3$.

луоле при низкой температуре * с одновременным пропусканием тока воздуха. Выпавший осадок, состоящий из KCl, AsOCl и $C_6H_5N_2Cl \cdot AsCl_3$, отфильтрован и промыт небольшим количеством ацетона. Перешедшая в ацетон двойная соль хлористого фенилдиазония и треххлористого мышьяка была превращена действием сулемы в значительно более устойчивую двойную соль хлористого фенилдиазония и сулемы, которая и была идентифицирована

$$C_6H_5N_2Cl \cdot AsCl_3 + HgCl_2 \rightarrow C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2 + AsCl_3.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие фенилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком в ацетоне. 7 г фенилазокарбоновокислого калия (получение см. [5, 6] в течение 10 мин. присыпаны при комнатной температуре к раствору 10,2 г треххлористого мышьяка (50% избыток) в 150 мл сухого ацетона при перемешивании. Перемешивание продолжалось еще 20 мин. Выпавший неорганический осадок (4,1 г) отфильтрован, промыт небольшим количеством ацетона. Из фильтрата** растворитель отогнан под водоструйным насосом при 35—40°. Оставшаяся коричневая густая масса дважды промыта холодной соляной кислотой (1 : 1) (30 и 15 мл) и водой (15 мл), после чего прилита к 15 мл 40%-ного KOH и нагрета в фарфоровой чашке на водяной бане до 90—100°. Смесь отфильтрована в горячем состоянии через стеклянный фильтр. На фильтре остался осадок, состоявший из дифениларсиноксида, загрязненного смолой; вес 0,8 г. Перекристаллизованный из петролейного эфира, он плавился при 86—88°.

Из охлажденного смесью снега с солью фильтрата выпал осадок — смесь хлористого калия и дифениларсиноксида. KCl отмыт водой. Вес дифениларсиноксида 0,15 г. Суммарный вес дифениларсиноксида 0,95 г (21% от теории); т. пл. 88—90°. Литературные данные [7]: т. пл. 91—92°.

Из фильтрата добавлением насыщенного водного раствора хлористого аммония высажен фениларсиноксид. Вес 2,6 г (42% от теории). Фениларсиноксид трехкратно очищен растворением в хлороформе и высаживанием эфиром; т. пл. 127—130°. Литературные данные: [7] т. пл. 119—121°; [8] т. пл. 142—144°.

Найдено %: C 42,65; 42,75; H 2,80; 3,04
C_6H_5AsO. Вычислено %: C 42,87; H 3,00

Найдено %: As 45,15
C_6H_5AsO. Вычислено %: As 44,61

Суммарный выход мышьяковоорганических соединений — 63% от теории.

2. Взаимодействие *p*-толилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком. 9,5 г *p*-толилазокарбоновокислого калия (получение см. [5]) в течение 10 мин. присыпаны при комнатной температуре к перемешиваемому раствору 12,5 г треххлористого мышьяка (50% избыток) в 200 мл сухого ацетона. Перемешивание продолжалось еще 20 мин. Выпавший неорганический осадок (I) отфильтрован, промыт небольшим количеством ацетона; вес 4,5 г. Из фильтрата растворитель отогнан под водоструйным насосом при температуре 25—30°. Оставшаяся коричневая густая масса дважды промыта холодной соляной кислотой (1 : 1) (30 и 15 мл), после чего на холоду, при перемешивании, прилита по каплям к 30 мл KOH (1:1). Через несколько минут смесь загустевает. Осадок (II) отфильтрован на сте-

* Толуол избран в качестве растворителя в связи с тем, что двойная диазониевая соль в нем нерастворима и выпадает в осадок; низкая температура применялась для замедления реакции $C_6H_5N_2CO_2K$ с $AsCl_3$, следовательно, для удлинения контакта реакционной смеси с кислородом воздуха.

** При добавлении к фильтрату цинковой пыли происходит энергичное выделение азота.

клянном фильтре и обработан на фильтре 80 мл холодной воды. Из водной вытяжки добавлением насыщенного водного раствора NH_4Cl высажен *p*-толиларсиноксид. Осадок отфильтрован и промыт небольшим количеством воды; вес 2,2 г (32% от теории). После промывания эфиром и перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 167—169°. Литературные данные [9]: т. пл. 156—158°.

Найдено %: C 46,30; 46,48; H 4,31; 4,33
C_7H_7AsO. Вычислено %: C 46,19; H 3,88

После обработки водой осадка (II) на фильтре остался ди-*p*-толиларсиноксид, загрязненный смолой. После трех перекристаллизаций из петролейного эфира т. пл. 103—105°; вес 1,2 г (20% от теории). Литературные данные [10]: т. пл. 98°.

Найдено %: C 63,12; 5,50
$C_{28}H_{28}As_2O$. Вычислено %: C 63,42; H 5,10

Суммарный выход мышьяковоорганических соединений 3,4 г (52% от теории).

3. Взаимодействие *p*-бромфенилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком. 4,5 г *p*-бромфенилазокарбоновокислого калия (получение см. [11]) в течение 10 мин. при перемешивании присыпаны к раствору 4,6 г треххлористого мышьяка (50% избыток) в 100 мл сухого ацетона. Выпавший неорганический осадок (3,1 г) отфильтрован, промыт небольшим количеством ацетона. Из фильтрата * растворитель отогнан под водоструйным насосом (25—30°). Оставшаяся густая масса дважды промыта холодной соляной кислотой (1 : 1) (25 и 10 мл) и водой (10 мл), после чего обработана 30 мл водного раствора KOH (1 : 3). Смесь отфильтрована через стеклянный фильтр. На фильтре остался осадок, состоявший из ди-*p*-бромфениларсиноксида. Вес осадка 1,0 г (34% от теории). После перекристаллизации из хлороформа т. пл. 157—159°. Вещество белого цвета, хорошо растворимо в хлороформе, ацетоне, умеренно в спирте, плохо в эфире. Вещество описывается впервые.

Найдено %: C 36,48; 36,34; H 2,39; 2,17
$C_{24}H_{16}OBr_4As_2$. Вычислено %: C 36,49; H 2,04

Из фильтрата добавлением 30 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl выделено 2,0 г *p*-бромфениларсиноксида (47% от теории). После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 239—240°. Литературные данные [12]: т. пл. 259—261°.

Найдено %: C 29,13; 29,16; H 1,71; 1,88
BrC_6H_4AsO. Вычислено %: C 29,18; H 1,63

Суммарный выход мышьяковоорганических соединений — 3,0 г (81% от теории).

4. Взаимодействие *p*-нитрофенилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком. 8 г *p*-нитрофенилазокарбоновокислого калия (получение см. [11]) в течение 10 мин. присыпаны при комнатной температуре к перемешиваемому раствору 9,3 г треххлористого мышьяка (50% избыток) в 150 мл сухого ацетона. Выпавший неорганический осадок (3,5 г) отфильтрован, промыт небольшим количеством ацетона. Из фильтрата растворитель отогнан под водоструйным насосом (25—30°). Оставшаяся густая масса дважды промыта холодной соляной кислотой (1 : 1) (30 и 15 мл) и водой (15 мл), после чего обработана 30 мл KOH (1 : 5). Твердый продукт гидролиза, представляющий собой *p*-нитрофенилмышьяко-

* При добавлении к фильтрату цинковой пыли происходит энергичное выделение азота.

вистую кислоту, отфильтрован и промыт водой; вес 4,5 г (64% от теории). Вещество трехкратно очищено переосаждением соляной кислотой из раствора в горячем концентрированном KOH и тщательно промыто эфиром. *p*-Нитрофенилмышьяковистая кислота представляет собой вещество светло-коричневого цвета, разлагающееся со вспышкой при нагревании, плохо растворимое в органических растворителях. Литературные данные [13]: вещество коричневого цвета, растворимо в щелочах, взрывает при нагревании.

Найдено %: C 30,84; 30,75; H 2,43; 2,26
$O_2NC_6H_4As(OH)_2$. Вычислено %: C 31,18; H 2,62

5. Взаимодействие β-нафтилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком. 7,5 г β-нафтилазокарбоновокислого калия * присыпаны в течение 10 мин. при комнатной температуре к перемешиваемому раствору 9 г треххлористого мышьяка (50% избыток) в 150 мл сухого ацетона. Выпавший неорганический осадок (4 г) отфильтрован, промыт ацетоном, из фильтрата отогнан растворитель при 25—30° под водоструйным насосом. Оставшаяся густая масса промыта холодной HCl (1 : 1) (50 и 25 мл) и водой (25 мл). После обработки слабой KOH (1 : 10) в течение 1 часа смесь затвердела. Так как образовавшаяся β-нафтилмышьяковистая кислота трудно растворима в органических растворителях, то ее очистка производилась тщательным отмыванием спиртом и эфиром; т. пл. 140°. Выход 2,5 г (30% от теории).

Найдено %: C 50,36; H 3,31
$C_{10}H_7As(OH)_2$. Вычислено %: C 50,84; H 3,83

6. Взаимодействие 2,4,6-трибромфенилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком. 3,7 г 2,4,6-трибромфенилазокарбоновокислого калия (получение см. [14]) присыпаны в течение 10 мин. к перемешиваемому раствору 4,7 г треххлористого мышьяка (50% избыток) в 125 мл сухого ацетона при комнатной температуре. Выпавший неорганический осадок (1,3 г) отфильтрован, промыт ацетоном. Из фильтрата растворитель отогнан под водоструйным насосом при 25—30°. Оставшаяся густая масса затвердевает при охлаждении смесью снега с солью. Затвердевшая масса промыта 50 мл HCl (1 : 1) и обработана водой. Осадок отфильтрован, высушен и экстрагирован большим количеством эфира. После испарения эфирного раствора остается трибромфениларсиноксид, загрязненный трибромбензолом и смолой. 2,4,6-трибромфениларсиноксид перекристаллизован из большого количества этилового спирта и промыт эфиром. Вещество белого цвета, трудно растворимое в обычных органических растворителях; т. пл. 219—220°. Выход 1,55 г (36% от теории). Вещество описывается впервые.

Найдено %: C 18,05; 17,98; H 0,56; 0,58; Br 59,39; 59,64
$C_6H_2OBr_3As$. Вычислено %: C 17,78; H 0,50; Br 59,26

7. Получение двойной соли хлористого фенилдиазония и треххлористого мышьяка. 10 г двойной соли хлористого фенилдиазония и хлорного железа (получение см. [15]) растворены в минимальном количестве ацетона и к полученному раствору прилито 8 г треххлористого мышьяка. При сильном охлаждении прибавлен эфир до окончания высаживания вещества. Осадок отсосан, промыт холодным ацетоном. Вещество не содержит примеси $C_6H_5N_2Cl \cdot FeCl_3$ или $FeCl_3$ (проба с KCNS); хорошо растворимо в воде, слабо в ацетоне и этилацетате, плохо в бензоле и эфире,

* Получен омылением спиртовой щелочью этилового эфира β-нафтилазокарбоновой кислоты.

но под влиянием эфира легко разлагается. Т. пл. 89—90° (с разложением). Вещество малоустойчиво (через сутки — заметное разложение).

Найдено %: N 10,81; 10,75

Анализ показывает, что вещество представляет собой смесь двух соединений: $C_6H_5N_2Cl \cdot AsCl_3$ (выч.%: N 8,70) и $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot AsCl_3$ (выч.%: N 12,1).

8. Взаимодействие 2,4,6-трибромфениларсиноксида с окисью ртути в щелочной среде. 0,15 г 2,4,6-трибромфениларсиноксида растворено в 1 мл спирта при нагревании и слито с горячим раствором 0,13 г сулемы в 1,5 мл спирта, после чего добавлено 0,75 мл кипящего водного 5 *N* едкого натра. После 2-минутного кипячения раствор отфильтрован от осадка металлической ртути. После охлаждения фильтрата к нему добавлено 7 мл H_2O. Выделился осадок, состоящий из 1,3,5-трибромбензола. Вес осадка 0,05 г; т. пл. 118—120°. Литературные данные [16]: т. пл. 119—121°. Смешанная проба вещества с заведомым 1,3,5-трибромбензолом депрессии температуры плавления не дает.

9. Превращение двойной соли хлористого фенилдиазония и треххлористого мышьяка, образующейся при реакции $C_6H_5N_2CO_2K$ с $AsCl_3$, в двойную соль хлористого фенилдиазония и сулемы. К охлажденному до —15° раствору 23 г треххлористого мышьяка (тройной избыток) в толуоле присыпано 8 г фенилазокарбоновокислого калия. Выделения газов не происходит. Температура реакционной смеси в течение часа повышена до +20° при непрерывном пропускании тока воздуха (реакция начинает идти с заметной скоростью, когда температура смеси достигает +5°). После окончания реакции отфильтровывают выпавший осадок, который состоит из хлористого калия, хлорокиси мышьяка и двойной соли хлористого фенилдиазония и треххлористого мышьяка. Вес осадка 5,5 г. Осадок промыт бензолом, двойная соль $C_6H_5N_2Cl$ и $AsCl_3$ растворена в 20 мл ацетона (вес осадка после вымывания из него двойной диазониевой соли — 3,5 г). К ацетоновому раствору двойной соли $C_6H_5N_2Cl$ и $AsCl_3$ прилит концентрированный раствор 3 г $HgCl_2$ в ацетоне и затем эфир до окончания высаживания белого вещества. Полученная двойная соль хлористого фенилдиазония и сулемы дважды переосаждена эфиром из ацетона. Она представляет собой бесцветное вещество, постепенно разлагающееся при нагревании в интервале 100—130°. Суспензия вещества в ацетоне или этилацетате энергично разлагается цинковой пылью. Литературные данные [17]: белый неплавкий кристаллический порошок, постепенно разлагающийся при нагревании.

Найдено %: N 7,20; 7,02
$C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2$. Вычислено %: N 6,80

10. Взаимодействие фенилазокарбоновокислого калия с треххлористым мышьяком в ацетоне в атмосфере азота. В трехгорлую колбу с капельной воронкой внесена суспензия 5 г фенилазокарбоновокислого калия в 100 мл сухого ацетона. Воздух из колбы в течение 20 мин. вытеснен азотом. После вытеснения воздуха, при постоянном токе азота, из капельной воронки постепенно прилит раствор 7,5 г треххлористого мышьяка в 50 мл сухого ацетона (при перемешивании). После окончания реакции проба с цинковой пылью показывает отсутствие в реакционной смеси двойной соли хлористого фенилдиазония и треххлористого мышьяка (выделения газов не происходит). После непродолжительного соприкосновения реакционной смеси с воздухом прибавление цинковой пыли уже вызывает выделение азота, что указывает на появление в смеси двойной диазониевой соли.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза ароматических мышьяковоорганических соединений через арилазокарбоновые соли.

2. Рассмотрен механизм протекающих реакций.

3. Показано, что арилазокарбоновые соли при реакции с треххлористым мышьяком в присутствии воздуха легко превращаются в двойные соли хлористого арилдиазония и треххлористого мышьяка.

Поступило
1.VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 316 (1948).
2. О. А. Реутов и О. А. Птицына, там же, № 1, 93 (1952).
3. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, ЖОХ 4, 1102 (1934).
4. Z. Földi, Ber. 56, 2489 (1923).
5. I. Thiele, Ber. 28, 2600 (1895).
6. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 617 (1949)
7. A. Michaelis, W. La Coste, Lieb. Ann. 201, 184 (1880).
8. F. Blicke, F. Smith, J. Am. Chem. Soc. 52, 2946 (1930).
9. A. Michaelis, Ber. 11, 1888 (1878).
10. W. La Coste, Lieb. Ann. 208, 1 (1881).
11. A. Hantzsch, O. Schultze, Ber. 28, 2077 (1895).
12. A. F. Hunt, E. Turner, Trans. Chem. Soc. 127, 2667 (1925).
13. H. Bart, Lieb. Ann. 429, 101 (1922).
14. O. Widman, Ber. 28, 1929 (1895).
15. К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов, ЖОХ 1, 144 (1936).
16. А. П. Сабанеев, ЖРФХО 17, 176 (1885).
17. А. Н. Несмеянов, Ber. 62, 1010 (1929).

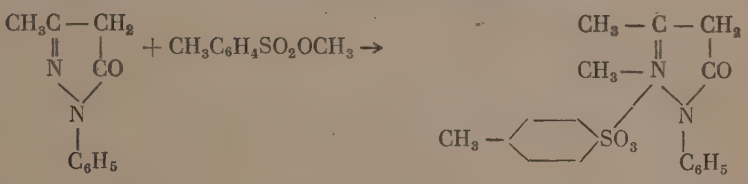
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

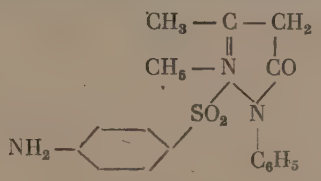
В. М. РОДИОНОВ и А. М. ФЕДОРОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПИРАЗОЛОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

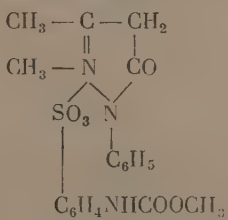
При изучении условий синтеза пиразолоновых производных одному из нас [1] удалось с хорошим выходом получить метил-*p*-толуолсульфонат метилфенилпиразолона нагреванием последнего с равномолекулярным количеством метилового эфира *p*-толуолсульфокислоты:



Во многих отношениях было бы интересно провести подобную же реакцию с метиловым эфиром *p*-аминобензолсульфиновой кислоты и приготовить метил-*p*-аминобензолсульфинат метилфенилпиразолона

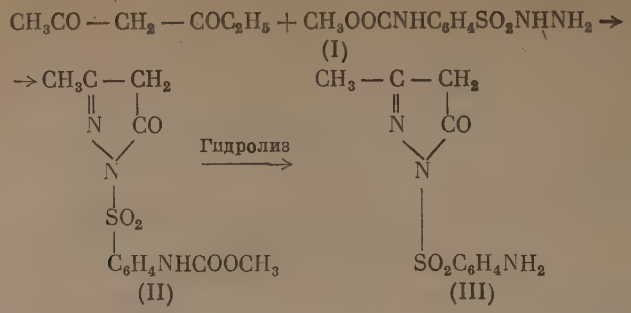


С целью получения этого соединения было синтезировано карбометоксипроизводное *p*-аминобензолсульфиновой кислоты и был приготовлен его метиловый эфир. Однако несколько поставленных опытов для получения продукта присоединения этого эфира к метилфенилпиразолону дали отрицательный результат: метиловый эфир сульфиновой кислоты каждый раз получался обратно в неизмененном виде и не происходило образования продукта присоединения. Интересно, что аналогичные опыты с метиловым эфиром карбометоксипроизводного *p*-аминобензолсульфокислоты сразу дали желаемый продукт присоединения с хорошим выходом:



В дальнейшем была сделана попытка введения сульфамидной группы в молекулу метилфенилпиразолона совершенно другим путем. Известно, что общий способ получения производных метилфенилпиразолона заключается в конденсации фенилгидразина с ацетоуксусным эфиром. Заменив в этой реакции фенилгидразин гидразидом N-карбометокси-*p*-аминобен-

золсульфокислоты, можно было надеяться получить соединение желаемого строения (III):



В качестве исходного материала для этой реакции был синтезирован гидразид карбометоксиаминобензолсульфокислоты (I) с выходом в 81—82% при действии гидразингидрата на эфирный раствор хлорангидрида карбометоксипроизводного сульфаниловой кислоты. При взаимодействии этого соединения с ацетоуксусным эфиром как в спиртовом растворе, так и в среде сухого толуола или ксилола происходит образование соответствующего гидразона с последующим замыканием и с хорошим выходом образуется N-карбометокси-*p*-аминофенил-N-метилпиразолонсульфон (II).

Многочисленные опыты, поставленные с целью омыления карбометоксипроизводного для выделения свободного аминосоединения (III), показали, однако, что связь карбометоксильного остатка с аминогруппой чрезвычайно прочна и при нагревании карбометоксильного производного аминофенилпиразолонсульфона (II) как с кислотами, так и со щелочами получается или обратно исходный продукт или же происходит полное разрушение пиразолонового кольца. Таким же устойчивым соединением оказалось и само карбометоксипроизводное гидразида *p*-аминобензолсульфокислоты, не гидролизуемое ни щелочами, ни кислотой. При дальнейшем изучении этого вещества было установлено, что оно вообще легко вступает в реакцию с соединениями, содержащими карбонильные группы. В качестве примеров в экспериментальной части приведены продукты конденсации с бензальдегидом (IV) и с ацетоном (V):

$$CH_3O_2C\cdot NHC_6H_4SO_2NHN=CHC_6H_5 \quad \text{(IV)} \qquad CH_3O_2C\cdot NHC_6H_4SO_2\cdot NHN=C(CH_3)_2 \quad \text{(V)}$$

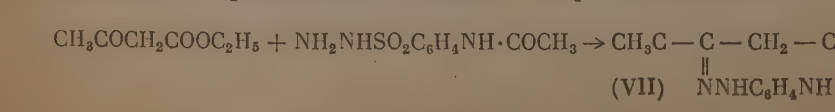
Известно, что ацетильная группа обычно может быть сравнительно легко отщеплена в результате гидролиза, поэтому было решено синтезировать гидразид N-ацетильного производного сульфаниловой кислоты и применить его для проведения конденсации с ацетоуксусным эфиром с целью получения соединения (III).

При действии гидразингидрата в эфирном растворе на ацетильное производное хлорангидрида сульфаниловой кислоты был приготовлен с хорошим выходом (92—93%) ее гидразид (VI):

$$CH_3CO\cdot NH\cdot C_6H_4SO_2NHNH_2$$

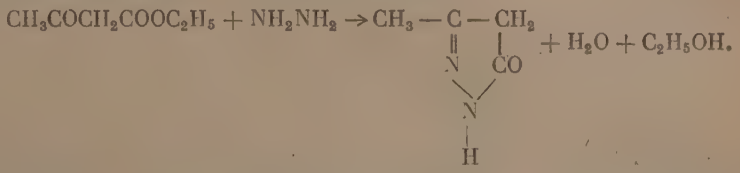
(VI)

Это соединение было подвергнуто реакции конденсации с ацетоуксусным эфиром. Исследование продукта конденсации показало, однако, что при этом взаимодействии образуется лишь соответствующий гидразон (VII) ацетоуксусного эфира, а вторая стадия реакции, т. е. выделение спирта и образование пиразолонового кольца, не происходит вовсе:

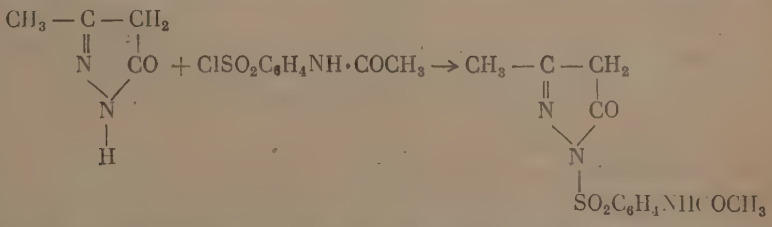


Попытки провести синтез пиразолонового производного путем нагревания выделенного гидразона, как такового, или в присутствии различных соединений, способных связать выделяющийся при замыкании кольца спирт, не привели к получению пиразолонового производного. При всех проведенных опытах или получался обратно гидразон в неизменном виде или в результате глубокого изменения молекулы возникало некристаллизующееся масло. При опытах перегонки масла в вакууме происходило его полное осмоление.

Эти отрицательные данные повели к изысканию другого пути синтеза *p*-аминофенилметилпиразолонсульфона (III). В качестве исходного материала было решено взять 3-метилпиразолон для конденсации его с N-ацетильным производным хлорангидрида сульфаниловой кислоты. Метилпиразолон был приготовлен по данным Кнорра [2] путем взаимодействия ацетоуксусного эфира с гидразингидратом:



Реакция проходит очень гладко в водной среде и метилпиразолон получается сразу в чистом состоянии с выходом $\sim 80\%$. Приготовленный таким образом пиразолон был подвергнут конденсации с ацетильным производным хлорангидрида сульфаниловой кислоты. Результаты проведенных опытов показали, что лучше всего реакция проходит при нагревании взятых веществ в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии безводного уксуснокислого натрия и с выходом $\sim 65\%$ образуется ацетильное производное желаемого пиразолонового производного;



Опыты, поставленные с целью гидролиза ацетильного соединения, показали, что, так же как и с карбометоксипроизводным, при омылении очень легко происходит разрушение пиразолонового кольца. Однако в этом случае удалось установить, что при проведении гидролиза ацетильного производного в растворе ацетона в присутствии небольшого количества соляной кислоты ацетильная группа сравнительно легко отщепляется и с выходом ~75% получается свободное аминосоединение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфиновой кислоты $CH_3OOCNH \cdot C_6H_4SO_2H$

24,9 г N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфохлорида (т. пл. 108—110°) вносят в 200 мл раствора сернистокислого натрия, получаемого смешением 50 мл 36%-ного раствора $NaHSO_3$ и 150 мл 5%-ного раствора едкого натра. Смесь взбалтывают 2 часа, постепенно добавляя раствор едкого натра для поддержания щелочной реакции (всего добавлено ~20 мл 25%-ного NaOH). По окончании реакции смесь фильтруют и фильтрат подкисляют 60%-ной серной кислотой, причем сульфиновая кислота выпадает из раствора в форме мелких белых кристаллов. Выход 19 г, или

83,7% от теории. После одной перекристаллизации из воды т. пл. 142—145°.

Найдено %: N 6,74
$C_8H_9O_4NS$. Вычислено %: N 6,51

Получение метилового эфира N-карбометоксисульфиновой кислоты через серебряную соль сульфиновой кислоты

а) Получение Ag-соли. 15 г N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфиновой кислоты растворяют при нагревании в 148 мл 2,5%-ного раствора соды и к горячему раствору при хорошем перемешивании приливают раствор 11,8 г азотнокислого серебра в 150 мл воды. Выпадающую в виде густого осадка Ag-соль сульфиновой кислоты как можно лучше отсасывают, отжимают на пористой тарелке и высушивают при 60°. Выход 16 г, или ~71,5% от теории.

Найдено %: Ag 33,41
$C_8H_8O_4NSAg$. Вычислено %: Ag 33,51

б) Получение метилового эфира. В колбу, соединенную с обратным холодильником, помещают 15,5 г Ag-соли и 100 л сухого бензола. В нагретую на водяной бане смесь постепенно приливают через холодильник при хорошем перемешивании 8,5 г иодистого метила (4 мл) и смесь нагревают 2 часа на водяной бане. Горячий раствор отсасывают, промывают осадок иодистого серебра несколько раз горячим бензолом и фильтрат вместе с промывным бензолом отгоняют на водяной бане. Остаток после отгонки бензола плавится при 173—182°. Выход 7,3 г, или 66% от теории. Перекристаллизованный из метилового спирта эфир плавится при 182—183°.

Получение метилового эфира через K-соль сульфиновой кислоты

а) Получение K-соли. Для переведения карбометоксиаминобензолсульфиновой кислоты в ее калиевую соль 25 г кислоты были растворены в 100 мл воды, содержащей 8 г поташа, и полученный раствор был выпарен досуха.

б) Получение метилового эфира. 15 г K-соли сульфиновой кислоты и 100 мл метилового спирта нагревают на водяной бане в колбе с обратным холодильником и к смеси постепенно, при хорошем перемешивании, приливают через холодильник 10 г иодистого метила. Нагревают после прилития всего количества 2,5 часа на водяной бане и затем горячую реакционную смесь профильтровывают. После отгонки метилового спирта остаток перекристаллизовывают из этого же растворителя. Выход эфира 7,2 г, или ~53% от теории; т. пл. 181—183°.

Найдено %: C 47,37; H 4,70; N 6,42
$C_9H_{11}O_4NS$. Вычислено %: C 47,16; H 4,80; N 6,11

Все попытки получить продукт присоединения этого эфира к метилфенилпиразолону обычными способами не дали положительного результата.

Получение метилового эфира N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфокислоты $CH_3OOCNH \cdot C_6H_4SO_3CH_3$

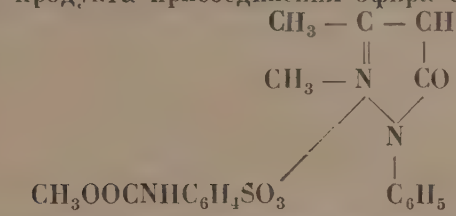
48 г хлорангидрида N-карбометоксисульфаниловой кислоты смешивают с 200 мл метилового спирта и к полученной смеси при хорошем перемешивании и охлаждении при температуре не выше 10° медленно приливают из капельной воронки раствор метилата натрия, приготовленный из 5 г металлического натрия и 150 мл метилового спирта. По окончании приливания алкоголята смесь была оставлена 2 часа на холоду, и выпавший осадок был затем отфильтрован и высушен. Выход эфира 38 г, т. е. ~80,5%

от теории. После одной перекристаллизации из метилового спирта эфир плавился при 115—116°.

Найдено %: N 5,39
$C_9H_{11}O_5NS$. Вычислено %: N 5,71

Опыты получения эфира, поставленные с заменой алкоголята натрия 30%-ным раствором едкого натра, дают более низкие выходы эфира (60—65%).

Получение продукта присоединения эфира с метилфенилпиразолоном



4,5 г метилового эфира N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфокислоты и 3,5 г метилфенилпиразолона были нагреты 30 мин. на масляной бане до 160°. Продукт реакции был растворен в воде и обработан эфиром. После отделения эфирного слоя водный раствор был упарен на водяной бане досуха и остаток был растворен в спирте. При прибавлении к спиртовому раствору эфира выпал белый маслянистый осадок, постепенно закристаллизовавшийся; т. пл. 58—60°.

Найдено %: C 52,86; H 5,42; N 9,37
$C_{19}H_{21}O_6N_3S$. Вычислено %: C 54,4; H 5,2; N 10,02

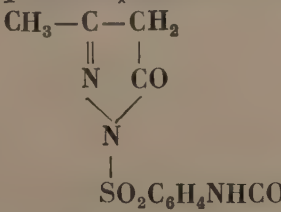
Полученный препарат, судя по анализу, недостаточно чистый, но строение его не вызывает сомнений.

Получение гидразида N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфокислоты
$CH_3O_2C \cdot NHC_6H_4SO_2NHNH_2$

25 г N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфохлорида растворяют в 250 мл эфира и в раствор вносят 100 г бикарбоната натрия и затем при хорошем перемешивании и охлаждении (~10—15°) из капельной воронки постепенно приливают 5 г гидразингидрата в 45 мл спирта. После внесения всего количества раствора гидразина продолжают еще 2 часа перемешивание реакционной смеси, затем оставляют ее стоять на ночь; выпавший осадок отсасывают, промывают сначала эфиром, а затем раствором соды и сушат при 45—50°. Выход гидразида с т. пл. 170—173° 19,9 г, т. е. ~81% от теории. Перекристаллизованный из спирта гидразид плавится с разложением при 181—188°.

Найдено %: C 39,12; 38,97; H 4,53; 4,59; N 16,84; 16,67
$C_8H_{11}O_4N_3S$. Вычислено %: C 39,18; H 4,59; N 17,14

Получение N-карбометокси-*p*-аминофенил-N′-3-метилпиразолонсульфона



а) 4,9 г гидразида N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфокислоты и 3 мл ацетоуксусного эфира растворяют в 30 мл спирта и полученный рас-

твор нагревают час на водяной бане в колбе, соединенной с нисходящим холодильником. Остаток после отгонки спирта перекристаллизовывают из 50 мл спирта. Полученный продукт плавится при 148—150°. После второй перекристаллизации из спирта температура плавления повышается до 156—158°. Выход 5 г, т. е. ~80,5% от теории, считая на гидразид.

б) 4,9 г гидразида и 2,6 г ацетоуксусного эфира смешивают с 200 мл сухого толуола и смесь нагревают в колбе с нисходящим холодильником. После отгонки толуола, захватывающего вместе с собой выделяющиеся при конденсации спирт и воду, остаток перекристаллизовывают из спирта. Выход 5,6 г с т. пл. 158—160°, т. е. ~90% от теории, считая на гидразид. При проведении реакции в тех же условиях в сухом ксилоле выход пиразолонового производного снижается до 70% от теории.

Найдено %: N 13,63; 13,50
$C_{12}H_{13}O_5N_3S$. Вычислено %: N 13,50

Получение N-карбометокси-*p*-аминофенилсульфонилгидразона бензальдегида $CH_3OOC \cdot NHC_6H_4SO_2NHN=CHC_6H_5$

10 г гидразида N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфокислоты растворяют в 100 мл спирта. В горячий раствор вносят 4 мл бензальдегида и смесь нагревают час с обратным холодильником на водяной бане. По охлаждении раствора из него выкристаллизовывается 8,8 г гидразона с т. пл. 198—200°. Выход ~64,7% от теории.

Найдено %: C 54,77; 54,81; H 4,68; 4,70; N 12,98; 12,95
$C_{15}H_{15}O_4N_3S$. Вычислено %: C 54,05; H 4,50; N 12,61

Получение N-карбометокси-*p*-аминофенилсульфонилгидразона ацетона $CH_3OOC \cdot NHC_6H_4SO_2NHN=C(CH_3)_2$

10 г гидразида растворяют при нагревании в 100 мл ледяной уксусной кислоты. В охлажденный до 50° раствор вносят 10 мл ацетона и нагревают один час в колбе с обратным холодильником. По окончании нагревания отгоняют от реакционной смеси 59 мл уксусной кислоты. По охлаждении из остающегося раствора выкристаллизовываются 5 г продукта конденсации. Температура плавления после перекристаллизации из спирта 200—202°. Выход 43%, считая на гидразид.

Найдено %: C 46,03; 46,15; H 5,24; 5,30; N 14,70; 14,86
$C_{11}H_{15}O_4N_3S$ Вычислено %: C 46,31; H 5,26; N 14,73

Получение гидразида N-ацетил-*p*-аминобензолсульфокислоты $CH_3CONHC_6H_4SO_2NHNH_2$

20 г N-ацето-*p*-аминобензолсульфохлорида растворяют в 400 мл эфира, вносят в раствор 16 г бикарбоната натрия и при хорошем перемешивании по каплям приливают раствор 20 г гидразингидрата в 30 мл метилового спирта. По внесении гидразина смесь оставляют стоять в течение 5 час. на холоду и отфильтровывают выпавший осадок. Последний промывают сначала эфиром, затем раствором соды и перекристаллизовывают из спирта. Выход гидразида 18,75 г, или ~95,5%, считая на взятый ацетоаминобензолсульфохлорид.

Получение гидразона ацетоуксусного эфира с гидразидом N-ацето-*p*-аминобензолсульфокислоты

$$CH_3C(=NNHSO_2C_6H_4NH\cdot COCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$$

Смесь из 3 г гидразида и 1,7 мл ацетоуксусного эфира в 200 мл безводного бензола нагревают в колбе с нисходящим холодильником. Остаток после отгонки бензола перекристаллизовывают из спирта. Выход гидразона с т. пл. 118—120° 3 г, т. е. ~69% от теории, считая на гидразид.

Найдено %: C 48,92; 49,03; H 6,00; 5,89; N 12,10; 12,21

$C_{16}H_{19}O_5N_3S$. Вычислено %: C 49,12; H 5,84; N 12,28

Получение метилпиразолона $CH_3C(=N)CH_2CO(NH)$

Раствор 27 мл гидразингидрата в 135 мл воды прибавляют по каплям при энергичном перемешивании к взвеси 65 г ацетоуксусного эфира в 130 мл воды. После внесения всего количества гидразингидрата смесь нагревают полчаса на водяной бане в колбе с обратным холодильником. По охлаждении из раствора выкристаллизовывается метилпиразолон в крупных бесцветных кристаллах с т. пл. 210—213°. Выход 38 г, или 77,5% от теории.

Получение N-ацетил-*p*-аминофенил-N′-метилпиразолонсульфона

$$CH_3C(=N)CH_2CO(N)SO_2C_6H_4NH\cdot COCH_3$$

Выход этого соединения в сильной степени зависит от растворителя, в котором проводится конденсация. Каждый раз оба вещества брались в равномолекулярных соотношениях и нагревались: а) в пиридине; б) в ацетоне и в) в ледяной уксусной кислоте. В первом случае выход составил ~30%, во втором ~42%. Приводится описание третьего способа, как давшего наибольший выход,—64% от теории.

18,6 г ацетильного производного хлорангидрида сульфаниловой кислоты, 7,85 г метилпиразолона, 8 г безводного уксуснокислого натрия и 100 мл ледяной уксусной кислоты нагревают 2 часа в колбе с обратным холодильником. По окончании нагревания прозрачный раствор разбавляют 200 мл холодной воды; при этом из раствора выпадает кристаллический осадок. Последний отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ного спирта. Выход 15,3 г, или 64,2% от теории, считая на взятый в реакцию метилпиразолон.

Найдено %: C 48,54; 48,45; H 4,88; 4,91; N 14,24; 14,13

$C_{12}H_{13}O_4N_3S$. Вычислено %: C 48,81; H 4,41; N 14,23

Гидролиз ацетильного пиразолонового производного

Результаты опытов, поставленных с целью омыления ацетильного производного при действии разбавленной соляной кислоты, показали,

что даже при нагревании до 75—80° имеет место разложение пиразолонового кольца и из реакционной смеси после охлаждения выпадает осадок сульфаниловой кислоты. Однако гидролиз ацетильного производного можно провести довольно гладко в растворе ацетона в присутствии небольшого количества соляной кислоты. С этой целью 3 г ацетильного производного, 3 мл 35%-ной соляной кислоты и 30 мл ацетона нагревают 1 час на воляной бане в колбе с обратным холодильником. Ацетон отгоняют, остаток обрабатывают раствором аммиака и извлекают хлороформом. После отгонки получается 1,9 г, т. е. ~74% выхода. Точка плавления после перекристаллизации из 50%-ного спирта 152—155°.

	Найдено %:	C 47,05; 46,96;	H 4,90; 4,80;	N 17,16; 17,11
$C_{10}H_{11}O_3N_3S$.	Вычислено %:	C 47,43;	H 4,34;	N 16,66

ВЫВОДЫ

Разработаны условия приготовления N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфиновой кислоты и ее метилового эфира.

2. Установлено, что реакция присоединения этого эфира к метилфенилпиразолону не имеет места, в то время как метиловый эфир N-карбометокси-*p*-аминобензолсульфокислоты к нему гладко присоединяется.

3. Синтезирован гидразид N-карбометоксисульфаниловой кислоты и найдено, что он является реагентом на соединения, содержащие в своей молекуле карбонильные группы.

4. Изучена конденсация гидразида N-карбометоксисульфаниловой кислоты с ацетоуксусным эфиром и установлено образование N-карбометокси-*p*-аминофенил-N′-метилфенилпиразолонсульфона.

5. Найдено, что гидролиз карбометоксипроизводного не проходит ни в щелочном, ни в кислом растворе. При слабом нагревании выделяется исходное вещество в неизмененном виде, при более сильном нагревании происходит распад пиразолонового кольца.

6. Сделано наблюдение, что гидразид N-ацетилсульфаниловой кислоты реагирует с ацетоуксусным эфиром, образуя лишь соответствующий гидразон, вторая обычная стадия — замыкание кольца с выделением спирта — не происходит.

7. Разработан способ получения N-ацетокси-*p*-аминофенил-N′-метилпиразолонсульфона при помощи конденсации метилпиразолона с хлорангидридом N-ацетилсульфаниловой кислоты.

8. Установлено, что отщепление ацетильной группы этого сульфона, не проходящее в обычных условиях, может быть гладко проведено при слабом нагревании ацетильного производного в ацетоновом растворе с добавлением небольшого количества соляной кислоты.

Поступило
22 V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Родионов, Bull. (4), 305 (1926).
2. L. Knorr, Ber. **43**, 2106 (1910).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

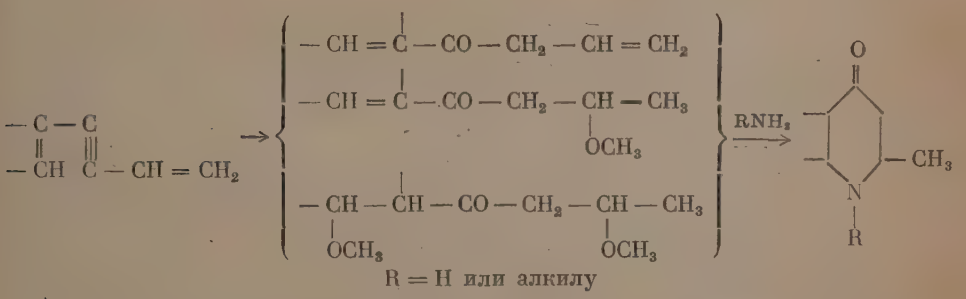
1952, № 6

И. Н. НАЗАРОВ, С. Г. МАЦОЯН, В. А. РУДЕНКО

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 128. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. XXIII. ДЕЙСТВИЕ ПЕРВИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И α-АМИНОПИРИДИНА НА ВИНИЛАЛЛИЛКЕТОНЫ. СИНТЕЗ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ γ-ПИПЕРИДОНОВ И 1-(α-ПИРИДИЛ)-4-ПИПЕРИДОНОВ

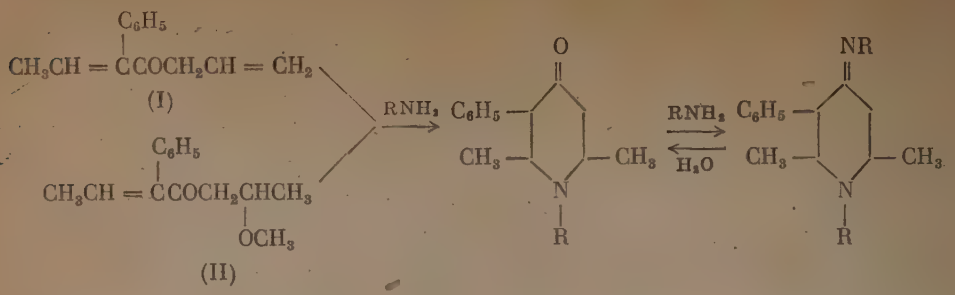
В 1948 г. в нашей лаборатории был открыт простой метод синтеза различных 1-алкил-4-пиперидонов [1], образующихся при действии аммиака и первичных жирных аминов на винилаллилкетоны и β-метоксикетоны, легко получаемые гидратацией дивинилацетиленовых углеводородов под влиянием сернокислой ртути в воднометанольном растворе:



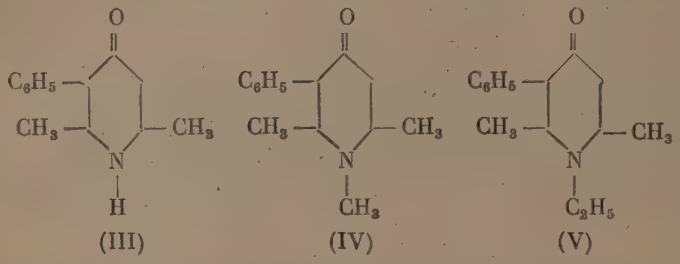
R = H или алкилу

4-Пиперидоны являются основными промежуточными веществами для синтеза физиологически активных соединений пиперидинового ряда, обладающих, подобно природным алкалоидам группы морфина и тропана, анальгетическим, анестетическим, спазмолитическим и мидриатическим действием. На основе 4-пиперидонов в нашей лаборатории были синтезированы многочисленные 4-пиперидиновые производные, в частности, разнообразные сложные эфиры 4-пиперидолов с целью изыскания новых физиологически активных веществ и выяснения зависимости между их строением и обезболивающим действием [2]. В связи с этим нам казалось необходимым расширить область применения реакции циклизации винилаллилкетонов при помощи аминов, применив, с одной стороны, диеноны с ароматическими заместителями, и, с другой стороны, ароматические амины. Это дало бы возможность осуществить синтез трудно доступных и мало изученных арилзамещенных γ-пиперидонов, содержащих, в частности, арильный остаток при атоме азота.

Как и следовало ожидать, реакция аммиака, метиламина и этиламина со смесью 3-фенил-2,6-гептадиен-4-она (I) и метоксикетона (II) приводит к соответствующим 5-фенил-4-пиперидонам. При этом в результате дальнейшей реакции 4-пиперидонов с первичными аминами образуются 4-иминопиперидины, легко омыляющиеся в исходные 4-пиперидоны при нагревании в кислой среде:

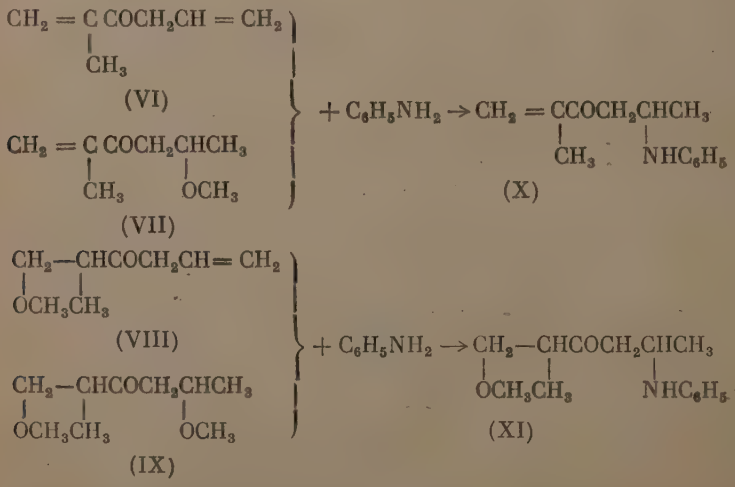


Синтезированные нами указанным путем 2,6-диметил-5-фенил-4-пиперидон (III) (выход 55%), 1,2,6-триметил-5-фенил-4-пиперидон (IV) (выход 50%) и 1-этил-2,6-диметил-5-фенил-4-пиперидон (V) (получен в виде пикрата) являются первыми представителями 5-арилзамещенных 4-пиперидонов:



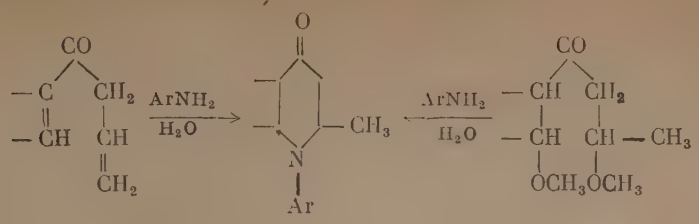
В дальнейшем мы исследовали возможность циклизации винилаллилкетонов с первичными ароматическими аминами. В результате проведенного исследования установлено, что винилаллилкетоны и соответствующие им метоксикетоны образуют в безводной среде с ароматическими аминами, в противоположность жирным аминам, исключительно продукты присоединения. Эти продукты, аналогично другим непредельным α, β-кетоариламинам, легко разлагаются при перегонке.

В случае конденсации анилина с аллилизопропенилкетоном (VI) и метоксикетонами (VII), (VIII), (IX) были выделены в виде пикратов β-фениламинопропилизопропенилкетон (X) и β-фениламинопропил-β′-метоксиизопропилкетон (XI):



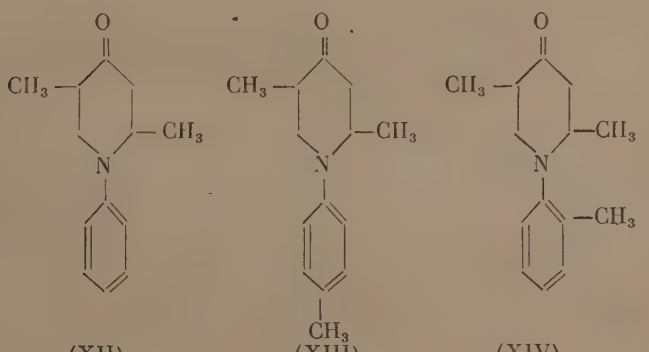
После тщательного исследования условий этой реакции оказалось, что циклизация винилаллилкетонов и отвечающих им β-метоксикетонов с аро-

матическими аминами легко осуществляется только в присутствии воды по следующей общей схеме:

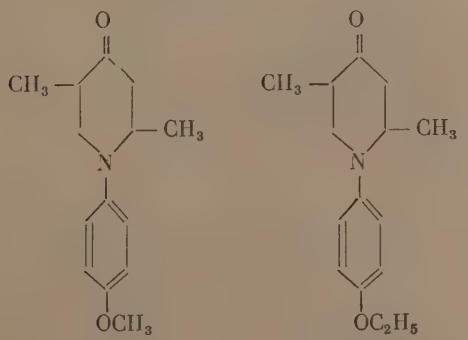


Однако и в этих условиях частично образуются продукты присоединения. Продукты циклизации очищались и выделялись в чистом виде через соответствующие хлоргидраты.

Таким путем при конденсации аллилизопропенилкетона (VI), а также метоксикетонов (VII), (VIII) и (IX) с ароматическими аминами были получены следующие 1-арил-4-пиперидоны: 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (XII); выход 45—50%; 1-(*p*-толил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XIII); выход 25%; 1-(*o*-толил)-2,5 диметил-4-пиперидон (XIV); выход 30%; 1-(*p*-метоксифенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XV); выход 58% и 1-(*p*-этоксифенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XVI); выход 61%:

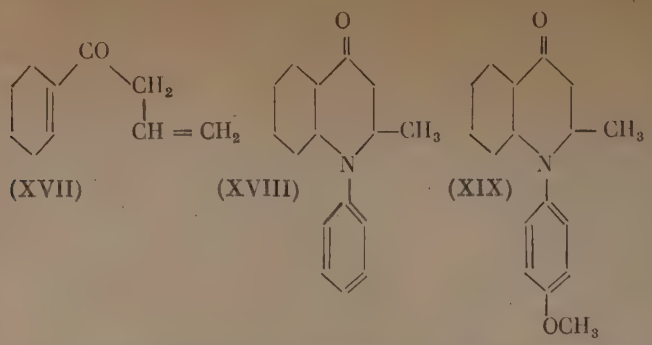


(XII) (XIII) (XIV)



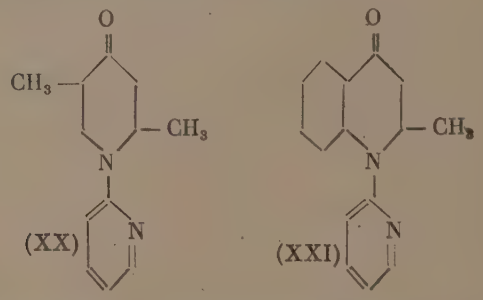
(XV) (XVI)

Конденсацией в присутствии воды аллил-Δ^1-циклогексенилкетона (XVII) с анилином и *p*-анизидином были получены с выходом ~40% 1-фенил-2-метил-4-кетодекагидрохинолин (XVIII) и 1-*p*-метоксифенил-4-кетодекагидрохинолин (XIX):



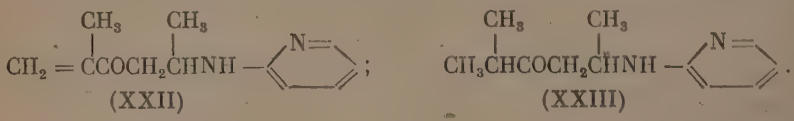
(XVII) (XVIII) (XIX)

Конденсацией α-аминопиридина с аллилизопропенилкетоном (VI) и аллил-Δ^1-циклогексенилкетоном (XVII), в присутствии воды, были получены также с выходом ~30% 1-(α-пиридил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XX) и 1-(α-пиридил)-2-метил-4-кетодекагидрохинолин (XXI), принадлежащие к интересным бисгетероциклическим системам:



(XX) (XXI)

В безводных условиях аллилизопропенилкетон (VI) с α-аминопиридином также образует лишь продукт присоединения (XXII), при гидрировании которого с Pd-катализатором получен пиридиламинокетон (XXIII)



(XXII) (XXIII)

Как видно из приведенной ниже таблицы, при циклизации винилизопропенилкетона с ароматическими аминами основным фактором, определяющим направление реакции и выходы продуктов циклизации, является сила основности данного ароматического амина. С повышением основности амина (константы электролитической диссоциации) увеличивается выход соответствующего γ-пиперидона.

№ по пор.	Исходный амин	Константа электролитической диссоциации	Выход пиперидона в %
1	*p*-Толуидин	$2 \cdot 10^{-10}$	25
2	*o*-Толуидин	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$	30
3	Анилин	$5 \cdot 10^{-10}$	45—50
4	*p*-Анизидин	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	58
5	*p*-Фенетидин	$2{,}15 \cdot 10^{-9}$	61

Наибольший выход γ-пиперидона был получен в случае реакции аллилизопропенилкетона с *p*-фенетидином, который имеет наибольшую основ-

ность ($2{,}15 \cdot 10^{-9}$) по сравнению с другими применявшимися в этой реакции ароматическими аминами.

Все полученные нами арилированные 4-пиперидоны представляют собой устойчивые жидкие или кристаллические соединения, перегоняющиеся в вакууме без разложения и легко дающие производные как по азоту, так и по карбонильной группе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,6-Диметил-5-фенил-4-пиперидон (III)

14 г смеси 3-фенил-2,6-гептадиен-4-она (I) и метоксикетона (II) (т. кип. 95—115° при 1 мм, n_D^{22} 1,5320 [3]), прилиты к 23,2 мл водного раствора аммиака (уд. вес 0,93) и 45 мл метанола. Гомогенная смесь нагревалась в стальном баллоне на водяной бане при 60—70° в течение 4 час. По окончании реакции аммиак и метанол удалялись из реакционной смеси в вакууме сначала на холоду, а затем на водяной бане при 45°. Остаток был нейтрализован разбавленной соляной кислотой (1 : 3), после чего нейтральные продукты тщательно экстрагировались эфиром. Водный раствор солей аминов разлагался избытком твердой щелочи; выделившееся темное масло экстрагировалось эфиром. Эфирный раствор сушился прокаленным поташом и после отгонки эфира темный, частично закристаллизовавшийся остаток был перегнан в вакууме. Собрано 9 г легко кристаллизующегося вещества с т. кип. 112° при 0,17 мм; т. пл. 105—108°. При перекристаллизации из 50°-ного спирта получено 7,1 г чистого 2,6-диметил-5-фенил-4-пиперидона (III) в виде красивых бесцветных кристаллов с т. пл. 108—109°.

Найдено %: N 6,82; 6,74
$C_{13}H_{17}ON$. Вычислено %: N 6,88

Хлоргидрат 2,6-диметил-5-фенил-4-пиперидона был получен при действии хлористого водорода на раствор основания в абсолютном эфире. После переосаждения из спиртового раствора абсолютным эфиром он плавился при 208—209° (с разложением).

Найдено %: N 5,61; 5,70
$C_{13}H_{18}ONCl$. Вычислено %: N 5,84

Хлоргидрат 2,4-динитрофенилгидразона получен смешением спиртовых растворов 2,6-диметил-5-фенил-4-пиперидона и солянокислого 2,4-динитрофенилгидразина в виде желтых кристаллов, плавящихся с разложением при 237—238° (из метанола).

Пикрат 2,6-диметил-5-фенил-4-пиперидона плавился при 192—193° (из спирта).

1,2,6-Триметил-5-фенил-4-пиперидон (IV)

К смеси 10 г 3-фенил-2,6-гептадиен-4-она (I) и метоксикетона (II) было добавлено 12 мл 34%-ного водного раствора метиламина и 50 мл метанола. Затем гомогенный раствор нагревался в запаянной ампуле на водяной бане при 70° в течение 1 часа. Реакционная масса обрабатывалась обычным путем. После удаления метиламина в вакууме, нейтрализации разбавленной соляной кислотой и экстрагирования нейтральных продуктов эфиром свободное основание было выделено поташом, извлечено эфиром, высушено сульфатом магния и перегнано в вакууме. Получено 6,2 г быстро темнеющей на воздухе жидкости с неприятным запахом; т. кип. 120—129° при 1 мм; n_D^{20} 1,5446.

С целью очистки основания от примеси иминопроизводного полученный продукт растворялся в 10%-ной соляной кислоте и нагревался на кипящей водяной бане в течение 4 час. Свободное основание выделено обработкой солянокислого раствора едким натром, извлечено эфиром, высушено суль-

фатом магния и после отгонки эфира перегнано в вакууме. Собрано 4,5 г чистого 1,2,6,-триметил-5-фенил-4-пиперидона (IV) с т. кип. 119—121° при 1 мм; n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 1,0515; найдено MR_D 65,22; вычислено MR_D 65,00.

Найдено %: C 77,87; 77,81; H 8,77; 8,72
$C_{14}H_{19}ON$. Вычислено %: C 77,48; H 8,75

Пикрат 1,2,6-триметил-5-фенил-4-пиперидона плавился при 140—141° (из смеси спирта и ацетона).

Найдено %: N 12,66; 12,47
$C_{20}H_{22}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,55

1-Этил-2,6-диметил-5-фенил-4-пиперидон (V)

10 г смеси 3-фенил-2,6-гептадиен-4-она (I) и отвечающего ему метоксикетона (II) (т. кип. 80—106° при 1 мм; n_D^{20}1, 551), 10 мл 50%-ного водного этиламина и 15 мл метанола (для полного растворения кетонов) нагревались в запаянной ампуле на водяной бане при 65—70° в течение 2 час. Реакционная масса была обработана, как описано выше. В результате перегонки выделенного основания в вакууме были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 80—89° при 0,25 мм; n_D^{20} 1,5478; 1,7 г
Фр. II, т. кип. 90—100° при 0,2 мм; n_D^{20} 1,5475; 2,8 г
Фр. III, т. кип. 100—105° при 0,2 мм; n_D^{20} 1,5400; 0,8 г

Все фракции обладают неприятным мышиным запахом иминокетона, при стоянии на воздухе быстро темнеют. При смешении фракции (II) с насыщенным раствором пикриновой кислоты в спирте (3 г пикриновой кислоты) тотчас выпадает пикрат в виде темной массы. После двухкратной перекристаллизации из смеси спирта и ацетона получено 2,7 г пикрата 1-этил-2,6-диметил-5-фенил-4-пиперидона (V) с т. пл. 150—151°.

Найдено %: N 11,85; 12,01
$C_{21}H_{24}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,16

1-Фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (XII)

а) Действие анилина на аллилизопропенилкетон (VI) в присутствии воды. Смесь 110 г аллилизопропенилкетона (т. кип. 48—50° при 12 мм; n_D^{20} 1,4691) [4], 93 г свежеперегнанного анилина и 60 мл воды нагревалась с обратным холодильником до кипения. К кипящей смеси добавлено 250 мл диоксана до полного растворения эмульсии. Гомогенная смесь кипятилась в течение 23 час. По мере протекания реакции однородная реакционная масса вновь превращалась в эмульсию. После окончания нагревания реакционная смесь подкислялась соляной кислотой (1 : 1). Диоксан и вода отгонялись в вакууме, а остаток, содержавший соли аминов, растворялся, при нагревании в 200 мл воды. Охлажденный раствор встряхивался с эфиром для удаления нейтральных продуктов и затем разлагался прибавлением избытка твердой щелочи. Выделившееся темное масло экстрагировалось эфиром, сушилось сульфатом натрия и перегонялось в вакууме. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 60—115° при 1 мм; 11,5 г
Фр. II, т. кип. 115—130° при 1 мм; 150,7 г
Фр. III, т. кип. 130—160° при 1 мм; 10,1 г (с разложением)
Смолистый остаток — 22 г

Фракция (II) (т. кип. 115—130° при 1 мм) растворялась в 300 мл соляной кислоты (1 : 1) и полученный раствор упаривался досуха на кипящей водяной бане в вакууме. Частично закристаллизовавшийся остаток обра-

батывался теплым ацетоном для очистки выделившихся кристаллов хлоргидрата. Полученные кристаллы (145 г) отфильтровывались под вакуумом и после промывки эфиром растворялись в воде. Водный раствор хлоргидрата разлагался прибавлением избытка щелочи, и выделившееся масло вновь экстрагировалось эфиром. Эфирный раствор сушился сульфатом натрия и после отгонки эфира продукт перегонялся в вакууме. Получено 102 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (XII) в виде бесцветной, вязкой, нерастворимой в воде жидкости, обладающей слабым запахом анилина, с т. кип. 116—117° при 1 мм; n_D^{21} 1,5519; d_4^{21} 1,0650; найдено MR_D 60,98; вычислено MR_D 60,55.

Найдено %: N 6,97; 6,91
$C_{13}H_{17}ON$. Вычислено %: N 6,88

Хлоргидрат 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона получен при пропускании сухого хлористого водорода в эфирный раствор основания. Он хорошо растворим в воде, спирте, не растворим в ацетоне. После перекристаллизации из смеси спирта и ацетона плавится при 157—157,5° (в запаянном капилляре).

Найдено %: N 6,11; 5,88
$C_{13}H_{18}ONCl$. Вычислено %: N 5,84
Найдено %: Cl 14,96
$C_{13}H_{18}ONCl$. Вычислено %: Cl 14,80

Пикрат 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона получен смешением спиртового раствора пикриновой кислоты и спиртового раствора основания. Желтые кристаллы, не растворимые в спирте; т. пл. 137—138°.

Найдено %: N 13,13; 12,95; 12,92
$C_{19}H_{20}O_8N_4$ Вычислено %: N 12,96

Хлоргидрат динитрофенилгидразона получен смешением подкисленного спиртового раствора 2,4-динитрофенилгидразина и спиртового раствора 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона, т. пл. 183—183,5° (из спирта).

Найдено %: N 16,48; 16,63
$C_{19}H_{22}N_5O_4Cl$. Вычислено %: N 16,68

Из ацетонового фильтрата, после выделения кристаллов хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона, отгонялся ацетон. Темный некристаллизующийся остаток растворялся в небольшом количестве воды и разлагался избытком щелочи. Выделившееся основание извлекалось эфиром и сушилось сульфатом натрия. После многократной перегонки в вакууме, проходившей с разложением, собрана фракция основания (6,5 г) с т. кип. 124—128° при 1 мм, представляющая собой светложелтую жидкость, по запаху напоминающую исходный диенон. При смешении спиртового раствора этого основания с насыщенным спиртовым раствором пикриновой кислоты (7 г) образовалось желтое масло, из которого при обработке смесью ацетона и спирта выделен кристаллический пикрат. После дробной перекристаллизации из смеси спирта и метилэтилкетона получено 1,2 г пикрата β-фениламинопропилизопропенилкетона (X) с т. пл. 125—126°.

Найдено %: N 13,1; 12,76
$C_{19}H_{20}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,96

б) Действие анилина на смесь метоксикетонов (VII), (VIII), (IX) в присутствии воды. 130 г смеси метоксикетонов (VII), (VIII), (IX) (т. кип. 65—85° при 13 мм; n_D^{20} 1,4350) [4], 150 г анилина и 200 мл воды нагревались с обратным холодильником до кипения. При этом добавлено 160 мл метанола до полного растворения эмульсии. Однородная реакционная масса кипятилась в течение 22 час.

Выделившийся после охлаждения реакционной смеси маслянистый слой оснований растворен добавлением 200 мл концентрированной соляной кислоты. Кислый водный раствор экстрагировался эфиром для удаления нейтральных веществ и затем упаривался в вакууме. Частично закристаллизовавшийся остаток многократно обработан ацетоном, выделившиеся кристаллы хлоргидрата отфильтрованы и промыты эфиром.

Полученные кристаллы хлоргидрата (125 г) растворялись в воде и разлагались избытком щелочи. Маслянистый слой основания экстрагировался эфиром, сушился сульфатом натрия и перегонялся в вакууме. После повторной перегонки получено 82 г описанного выше 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (XII) с т. кип. 116—117° при 1 мм; n_D^{21} 1,5520. Пикрат 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона плавился при 137,5—138° и не давал депрессии с предыдущим образцом.

в) Действие анилина на смесь метоксикетонов (VII), (VIII), (IX) в отсутствие воды. Смесь 70 г метоксикетонов (VII), (VIII), (IX) (т. кип. 65—85° при 13 мм; n_D^{20} 1,435), 60 г свежеперегнанного анилина и 75 мл безводного диоксана кипятилась с обратным холодильником в течение 25 час. Диоксан и непрореагировавшие исходные продукты были отогнаны в вакууме. При перегонке темного смолообразного остатка (90 г) в вакууме происходило частичное разложение. После многократной перегонки получено 11 г продукта с т. кип. 122—126° при 1 мм; n_D^{20} 1,5560.

Спиртовый раствор полученного продукта был смешан с насыщенным спиртовым раствором (12 г) пикриновой кислоты и оставлен на ночь. На следующий день было выделено 1,3 г пикрата с т. пл. 137—139°, который не давал депрессии с пикратом 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона. Из маточника, после частичного удаления растворителя, выделено 4,5 г пикрата β-фениламинопропил-β′-метоксиизопропилкетона (XI) с т. пл. 104—105° (из спирта).

Найдено %: N 12,14; 11,90
$C_{20}H_{24}O_9N_4$. Вычислено: %: N 12,06

При перегонке основания, выделенного действием щелочи на пикрат (т. пл. 104—105°), наблюдалось разложение. Индивидуальных продуктов выделить не удалось.

1-(*p*-Толил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XIII)

100 г свежеперегнанного *p*-толуидина и 300 мл воды помещались в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником. К нагретой до кипения эмульсии постепенно добавлена смесь 93 г аллилизопропенилкетона (VI) и соответствующих ему метоксикетонов (VII), (VIII), (IX) (т. кип. 55—80° при 12 мм; n_D^{21} 1,4281) в растворе 200 мл метанола и кипячение продолжалось 24 часа. По окончании реакции смесь охлаждалась и подкислялась 120 мл концентрированной соляной кислоты. Водный раствор упаривался в вакууме водоструйного насоса, экстрагировался эфиром для удаления нейтральных веществ и насыщался твердым едким натром. Выделившееся масло дважды экстрагировалось эфиром и эфирная вытяжка сушилась сульфатом натрия. После отгонки эфира продукт перегонялся в вакууме. Фракция с т. кип. 137—143° при 1,5 мм (56 г) была растворена в эфире, и в эфирный раствор пропускался ток сухого хлористого водорода до насыщения. Сырой хлоргидрат промывался ацетоном, оставшиеся кристаллы перекристаллизованы из смеси спирта и небольшого количества воды. Получено 42 г хлоргидрата 1-(*p*-толил)-2,5-диметил-4-пиперидона в виде блестящих кристаллов с т. пл. 158,5—160° (с разложением)

Найдено %: N 5,52; 5,58
$C_{14}H_{20}ONCl$. Вычислено %: N 5,52

При действии раствора поташа на водный раствор хлоргидрата (т. пл. 158,5—160°) был выделен 1-(*p*-толил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XIII) с т. кип. 128° при 1 мм: n_D^{20} 1,5419; d_4^{20} 1,0420; найдено MR_D 65,5; вычислено MR_D 65,17. Бесцветная вязкая, перегоняющаяся без разложения жидкость.

Найдено %: N 6,94; 6,81
$C_{14}H_{19}ON$. Вычислено %: N 6,45

1-(*o*-Толил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XIV)

Смесь 95 г аллилизопропенилкетона (VI) и отвечающих ему метоксикетонов (VII), (VIII), (IX) (т. кип. 55—80° при 12 мм; n_D^{21} 1,4281), 100 г свежеперегнанного *o*-толуидина, 300 мл воды и 250 мл метанола кипятилась в течение 21 часа. По окончании нагревания метанол удалялся в вакууме, раствор подкислялся концентрированной соляной кислотой и нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Свободное основание выделялось твердой щелочью, извлекалось эфиром, сушилось сульфатом натрия и перегонялось в вакууме. Фракция с т. кип. 120—130° при 1 мм (67 г) была растворена в эфире, и в эфирный раствор пропускался ток сухого хлористого водорода до насыщения. Полученная смесь солей промывалась ацетоном; оставшиеся кристаллы перекристаллизованы из 90%-ного спирта. Получено 50,5 г хлоргидрата 1-(*o*-толил)-2,5-диметил-4-пиперидона с т. пл. 132,5—133,5°.

Найдено %: N 5,83; 5,79
$C_{14}H_{20}ONCl$. Вычислено %: N 5,52

При действии раствора щелочи на водный раствор хлоргидрата (т.пл. 132,5-133,5°) было выделено свободное основание 1-(*o*-толил)-2,5-диметил-4-пиперидона (XIV) с т. кип. 107° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,5288; d_4^{20} 1,0231; найдено MR_D 65,48; вычислено MR_D 65,17. Бесцветная вязкая перегоняющаяся без разложения жидкость.

Найдено %: N 6,87; 6,90
$C_{14}H_{19}ON$. Вычислено %: N 6,45

1-(*p*-Метоксифенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XV)

Смесь 160 г аллилизопропенилкетона (VI) и соответствующих ему метоксикетонов (VII), (VIII), (IX) (т. кип. 55—80° при 12 мм; n_D^{21} 1,4281), 160 г *p*-анизидина, 100 мл воды и 170 мл метанола кипятилась с обратным холодильником в течение 25 час. После отгонки метанола в вакууме остаток подкислялся 150 мл концентрированной соляной кислоты и полученный раствор экстрагировался эфиром для извлечения нейтральных продуктов. Водный раствор досуха упарен в вакууме, к остатку добавлено 200 мл ацетона и смесь нагревалась 2 часа с обратным холодильником. Полученные кристаллы были отфильтрованы и промыты эфиром. После перекристаллизации из смеси ацетона с небольшим количеством спирта получено 175 г хлоргидрата 1-(*p*-метоксифенил)-2,5-диметил-4-пиперидона с т. пл. 152,5—153,5°.

Найдено %: N 5,62; 5,50
$C_{14}H_{20}O_2NCl$. Вычислено %: N 5,20

При действии водного аммиака на водный раствор хлоргидрата (т. пл. 152,5—153,5°) было выделено свободное основание 1-(*p*-метоксифенил)-2,5-диметил-4-пиперидона (XV) в виде бесцветных кристаллов с т. кип. 124—125° при 0,5 мм; т. пл. 51,5—52,5° (из бензина).

Найдено %: N 6,11; 6,31
$C_{14}H_{19}O_2N$. Вычислено %: N 6,04

Хлоргидрат динитрофенилгидразона был получен действием спиртового раствора 2,4-динитрофенилгидразина, подкисленного соляной кислотой, на спиртовый раствор 1-(*p*-метоксифенил)-2,5-диметил-4-пиперидона; т. пл. 188—188,5° (из спирта).

Найдено %: N 15,46; 15,70
$C_{20}H_{24}O_5N_5Cl$. Вычислено %: N 15,55

1-(*p*-Этоксифенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XVI)

Смесь 35 г аллилизопропенилкетона (VI) и соответствующих ему метоксикетонов (VII), (VIII), (IX) (т. кип. 55—80° при 12 мм; n_D^{21} 1,4281), 35 г *p*-фенетидина, 20 мл воды и 20 мл метанола кипятилась с обратным холодильником 21 час. Темный маслянистый слой оснований был отделен и подкислен 50 мл концентрированной соляной кислоты. После извлечения эфиром нейтральных продуктов и охлаждения водного раствора выпало 9 г хлоргидрата исходного фенетидина (т. пл. 232—234°), который был отфильтрован. К фильтрату добавлен избыток твердой щелочи; выделившееся масло после охлаждения закристаллизовалось. Продукт отфильтрован, высушен и перекристаллизован из спирта Получено 37 г 1-(*p*-этоксифенил)-2,5-диметил-4-пиперидона (XVI) в виде крупных кристаллов с т. пл. 87—88°.

Найдено %: N 5,89; 6,07
$C_{15}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 5,67

Хлоргидрат 1-(*p*-этоксифенил)-2,5-диметил-4-пиперидона выпал в виде масла при пропускании тока сухого хлористого водорода в эфирный раствор основания. Выделившееся масло растворено при нагревании в метилэтилкетоне. После охлаждения раствора выделены кристаллы хлоргидрата с т. пл. 129—130°:

Найдено %: N 5,28; 5,25
$C_{15}H_{22}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,93

'-(α-Пиридил)-2,5-диметил-4-пиперидон (XX)

а) Действие α-аминопиридина на смесь метоксикетонов (VII), (VIII) (IX) в присутствии воды. Смесь 100 г метоксикетонов (VII), (VIII), (IX) (т. кип. 55—80° при 12 мм; n_D^{21} 1,4281), 100 г α-аминопиридина и 400 мл воды кипятилась 5 час. на электрической плитке. После охлаждения выделившийся маслянистый слой был отделен и перегнан в вакууме. Собрано 65 г вещества с т. кип. 120—125° при 1 мм, представляющего собой вязкую, темнеющую на воздухе жидкость с неприятным запахом. Хлоргидрат, полученный насыщением хлористым водородом эфирного раствора этой фракции (120—125° при 1 мм), был обработан несколько раз горячим ацетоном, а затем дважды переосажден из спиртового раствора эфиром. Получено 55 г монохлоргидрата 1-(α-пиридил)-2,5-диметил-4-пиперидона с т. пл. 149—150°.

Найдено %: N 11,74; 11,90; Cl 14,48
$C_{12}H_{17}N_2OCl$. Вычислено %: N 11,60; Cl 14,75

При действии избытка едкой щелочи на водный раствор хлоргидрата (т. пл. 149—150°) получено свободное основание 1-(α-пиридил)-2,5-диметил-4-пиперидона (XX) с т. пл. 70—71° (из бензина), т. кип. 112° при 0,5 мм. Мелкие кристаллы без запаха, не растворимые в воде.

Найдено %: N 13,60; 13,90
$C_{12}H_{16}N_2O$. Вычислено %: N 13,72

б) Действие α-аминопиридина на аллилизопропенилкетон (VI) в отсутствие воды. Смесь 15 г аллил-

изопропенилкетона (т. кип. 43—46° при 11 мм; n_D^{20} 1,4705) и 12 г α-аминопиридина (т. пл. 57°) нагревалась в течение 20 мин. на кипящей водяной бане. Продукт реакции был разогнан в вакууме. После отгонки непрореагировавших аллилизопропенилкетона (6,8 г) и α-аминопиридина (4,4 г) были собраны фракции:

Фр. I, т. кип. 73—126° при 3 мм; 2,6 г
Фр. II, т. кип. 127—129° при 3 мм; 8,2 г; n_D^{20} 1,5580

Фракция (I) частично закристаллизовалась; выделенные из нее кристаллы оказались α-аминопиридином (т. пл. 57°). Фракция (II) представляет собой желтую густую жидкость с резким неприятным запахом, быстро темнеющую при стоянии. При повторной перегонке фракции (II) получено:

Фр. I, т. кип. 45—49° при 11 мм; 1,0 г; n_D^{20} 1,4700
Фр. II, т. кип. 70—128° при 2,5 мм; 2,2 г;
Фр. II, т. кип. 129—131° при 2,5 мм; 2,5 г; n_D^{20} 1,5575

Фракция (I) является аллилизопропенилкетоном, а выделенные из частично закристаллизовавшейся фракции (II) кристаллы оказались α-аминопиридином (т. пл. 57°).

Таким образом, продукт реакции аллилизопропенилкетона с α-аминопиридином в отсутствие воды при перегонке в вакууме разлагается с выделением исходных продуктов и является β-(α-аминопиридино)-пропилизопропенилкетоном (XXII); т. кип. 129—131° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,5575; d_D^{20} 1,0554; найдено MR_D 62,27; вычислено MR_D 60,30. Пикрат имеет т. пл. ~230° с разложением (из спирта).

При нагревании α-аминопиридина со смесью метоксикетонов (VII), (VIII) в отсутствие воды был получен также β-(α-аминопиридино)-пропилизопропенилкетон (XXII). При гидрировании β-(α-аминопиридино)-пропилизопропенилкетона (4,5 г) в спирте (10 мл) с Pd-катализатором при комнатной температуре поглотилось точно рассчитанное количество водорода. После отгонки спирта продукт реакции дважды перегнан в вакууме. Получено 1,3 г β-(α-аминопиридино)-пропилизопропилкетона (XXIII) в виде светложелтой жидкости со слабым запахом основания; т. кип. 125—126° при 4 мм; n_D^{20} 1,5280; d_4^{20} 1,0243; найдено MR_D 61,98; вычислено MR_D 60,77. Пикрат имеет т. пл. 130—131° (из спирта).

1-Фенил-2-метил-4-кетодекагидрохинолин (XVIII)

Смесь 28 г аллил-Δ^1-циклогексенилкетона (XVII) (т. кип. 108° при 9 мм; n_D^{20} 1,5102) [5], 27 г анилина, 65 мл воды и 120 мл диоксана кипятилась с обратным холодильником в течение 15 час. Выделившийся после охлаждения маслянистый слой был отделен и перегнан в вакууме. Получена фракция (27 г) с т. кип. 140—146° при 1 мм, которая при стоянии закристаллизовалась. После перекристаллизации из бензина выделено 15,3 г 1-фенил-2-метил-4-кетодекагидрохинолина (XVIII) с т. пл. 101—103° в виде больших красивых кристаллов, не растворимых в воде.

Найдено %: N 5,77; 5,97
$C_{16}H_{21}ON$. Вычислено %: N 5,75

Хлоргидрат 1-фенил-2-метил-4-кетодекагидрохинолина получен действием сухого хлористого водорода на эфирный раствор основания, т. пл. 142—143° (из смеси спирта и эфира).

Найдено %: N 5,17; 5,27
$C_{16}H_{22}ONCl$. Вычислено %: N 5,00

1-(*p*-Метоксифенил)-2-метил-4-кетодекагидрохинолин (XIX)

Смесь 20 г аллил-Δ^1-циклогексенилкетона (XVII) (т. кип. 108° при 9 мм; n_D^{20} 1,5102), 18 г *p*-анизидина, 13 мл воды и 18 мл метанола кипятилась в течение 12 час. с обратным холодильником. Выделившееся после охлаждения темное масло было отделено и перегнано в вакууме. Получена фракция (20 г) с т. кип. 145—160° при 1 мм. Раствор этой фракции в эфире насыщался сухим хлористым водородом и образовавшаяся смесь солей промывалась ацетоном. Остаток перекристаллизовывался из смеси метилэтилкетона и спирта. Получено 16,5 г хлоргидрата 1-(*p*-метоксифенил)-2-метил-4-кетодекагидрохинолина с т. пл. 150—151°.

Найдено %: N 4,83; 4,71
$C_{17}H_{24}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,52

При действии водного аммиака на водный раствор хлоргидрата (т. пл. 150—151°) был выделен 1-(*p*-метоксифенил)-2-метил-4-кетодекагидрохинолин (XIX) с т. пл. 98—99°; бесцветные, лишенные запаха и не растворимые в воде кристаллы.

Найдено %: N 5,31; 5,25
$C_{17}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 5,12

1-(α-Пиридил)-2-метил-4-кетодекагидрохинолин (XXI)

Раствор 10 г аллил-Δ^1-циклогексенилкетона (XVII) (т. кип. 108° при 9 мм; n_D^{20} 1,5102), 16 мл воды и 11 г α-аминопиридина кипятился с обратным холодильником в течение 22 час. Выделившееся после охлаждения темное масло перегонялось в вакууме. Фракция с т. кип. 155—160° при 1 мм (6,1 г) была превращена в пикрат путем смешивания со спиртовым раствором пикриновой кислоты (6 г). Полученный пикрат перекристаллизовывался из смеси спирта и ацетона. Получено 5,2 г монопикрата 1-(α-пиридил)-2-метил-4-кетодекагидрохинолина (XXI) в виде желтого порошка с т. пл. 145—146°.

Найдено %: N 14,90; 14,85
$C_{21}H_{23}O_8N_5$. Вычислено %: N 14,80

ВЫВОДЫ

1. Осуществлена циклизация 3-фенил-2,6-гептадиен-4-она с аммиаком, метиламином и этиламином в неизвестные до сих пор 5-фенил-4-пиперидоны. Винилаллилкетоны с первичными ароматическими аминами, в противоположность алифатическим аминам, образуют в безводной среде исключительно продукты присоединения. Циклизация аллилизопропенилкетона и аллил-Δ'-циклогексенилкетона с первичными ароматическими аминами и α-аминопиридином осуществлена в присутствии воды.

2. Разработан общий метод получения ранее недоступных 1-арил-4-пиперидонов и 1-(α-пиридил)-4-пиперидонов.

3. Установлена связь между силой основности ароматического амина и выходом продукта циклизации.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
15. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 610 (1948).
2. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 504 (1949).
3. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, ЖОХ 18, 912 (1948).
4. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 211 (1941).
5. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 633 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

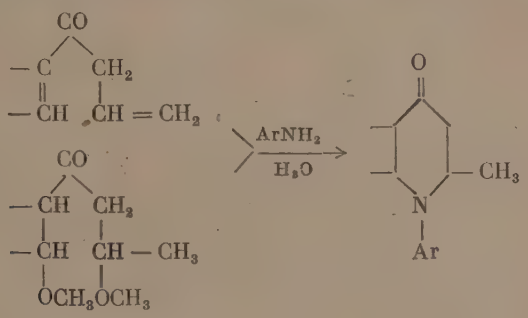
1952, № 6

И. Н. НАЗАРОВ, С. Г. МАЦОЯН, В. А. РУДЕНКО

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 129. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. XXIV. ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-ФЕНИЛ-2,5-ДИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДОНА

В предыдущей работе мы сообщили о синтезе 1-арил-4-пиперидонов, легко образующихся при циклизации винилаллилкетонов или отвечающих им β-метоксикетонов при помощи первичных ароматических аминов в присутствии воды [1]:



Арилированные при азоте 4-пиперидоны, ввиду их малой доступности, оставались до сих пор почти неизученными. Единственными известными представителями 1-арил-4-пиперидонов до настоящего времени были 1-фенил-4-пиперидон (полученный лишь в виде хлоргидрата) [2] и 1,2,6-трифенил-4-пиперидон [3].

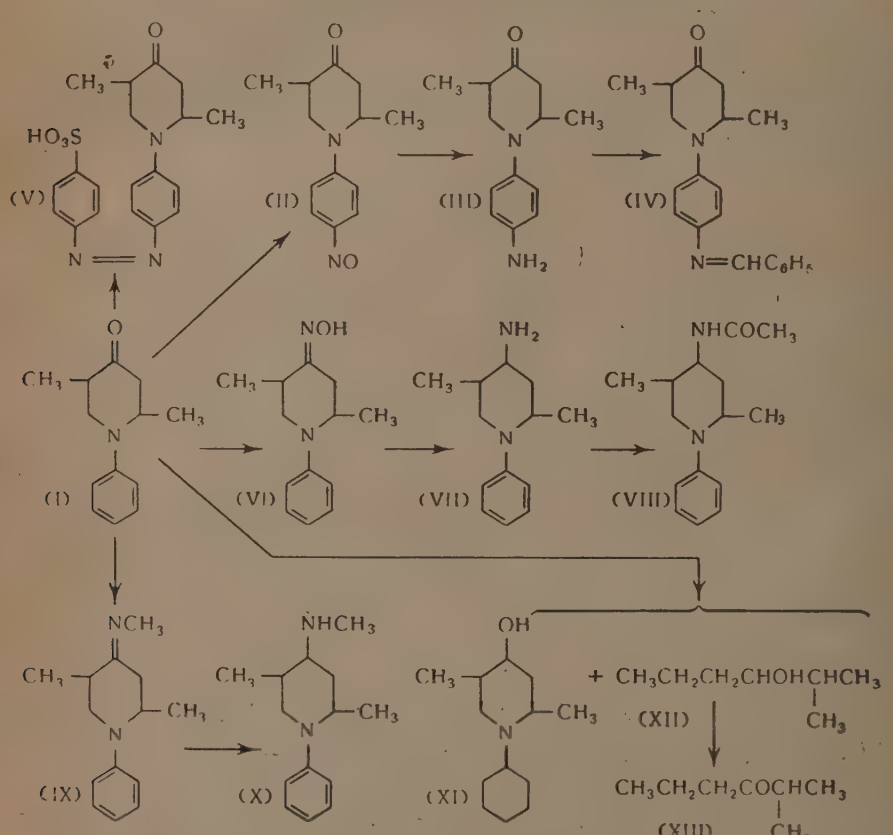
Наличие простого и общего синтеза 1-арил-4-пиперидонов дало нам возможность изучить разнообразные превращения этих соединений. Наиболее подробно мы исследовали превращения 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I), легко получаемого на основе технически доступного диметилвинилэтинилкарбинола и анилина. 1-Фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (I), аналогично диалкиланилинам, реагирует на холоду с азотистой кислотой, образуя с выходом 73% 1-(*p*-нитрозофенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (II) в виде зеленых зернышек с металлическим блеском. Это нитрозосоединение (II) в солянокислом растворе, в присутствии хлористого олова, восстанавливается с выходом 96% в 1-(*p*-аминофенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (III). Последний, подобно первичным ароматическим аминам, легко конденсируется с бензальдегидом, образуя с выходом 68% продукт типа шиффовых оснований — 1-(*p*-бензилиденаминофенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (IV).

1-Фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (I) легко вступает в реакцию сочетания с *p*-диазобензолсульфокислотой, образуя с выходом 66% азокраситель (V). Натриевая соль полученного азокрасителя, подобно метилоранжу в разбавленных водных растворах, окрашена в желтый цвет, который при подкислении переходит в интенсивно красный.

При действии гидроксиламина на водно-спиртовый раствор 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) с количественным выходом образуется оксим (VI) в виде смеси стереоизомерных син- и анти-форм, разделить которые

путем дробной кристаллизации не удалось. При восстановлении этого оксима (VI), как и следовало ожидать, получается индивидуальный 1-фенил-2,5-диметил-4-аминопиперидин (VII), который жадно поглощает из воздуха углекислоту и переходит в карбонат. Полученный первичный амин (VII) (или его карбонат) энергично ацетилируется уксусным ангидридом, образуя 1-фенил-2,5-диметил-4-ацетиламинопиперидин (VIII).

При конденсации 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) с метиламином был получен 1-фенил-2,5-диметил-4-метилиминопиперидин (IX) в виде жидкости, темнеющей на воздухе и обладающей неприятным запахом, свойственным иминосоединениям. Продукт реакции подвергался непосредственно гидрированию в присутствии Pt-катализатора и превращался в 1-фенил-2,5-диметил-4-метиламинопиперидин (X):



При исчерпывающем гидрировании под давлением (200—250°, 90 атм), в присутствии Ni-Ренея, 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (I) превращается в известный 1-циклогексил-2,5-диметил-4-пиперидол (XI). При этом происходит также частичное расщепление пиперидинового кольца. Из низкокипящей фракции после удаления продуктов основного характера выделен пропилизопропилкарбинол (XII), который идентифицирован в виде семикарбазона пропилизопропилкетона (XIII). Следовательно, расщепление идет у атома азота пиперидинового кольца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (I) готовился, как описано в предыдущем сообщении [1], циклизацией аллилизопропенилкетона и отвечающих ему метоксикетонов при помощи анилина в присутствии воды.

1-(*p*-Нитрозофенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (II). В литровый фарфоровый стакан помещено 24 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. кип. 116—118° при 1 мм; n_D^{20} 1,5521) и добавлено до растворения 98 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1). В стакан, охлаждаемый снаружи льдом, было прибавлено 50 г льда и при помощи капельной воронки по каплям, при энергичном перемешивании, внесен охлажденный раствор 9,5 г азотистокислого натрия в 40 мл воды. После часового стояния выпавшая солянокислая соль отфильтровывалась. Из маточника, после частичной отгонки воды, было выделено еще некоторое количество хлоргидрата. После перекристаллизации из смеси концентрированной соляной кислоты и спирта было выделено всего 23,2 г хлоргидрата 1-(*p*-нитрозофенил)-2,5-диметил-4-пиперидона в виде красивых оранжево-желтых кристаллов с т. пл. 152—153°.

Свободное основание выделялось встряхиванием смеси хлоргидрата (т. пл. 152—153°), эфира и водного раствора соды. Эфирный слой, окрашенный в изумрудно-зеленый цвет, отделялся и упаривался в плоской чашке. 1-(*p*-Нитрозофенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (II) после перекристаллизации из смеси спирта и бензина плавился при 130—130,5° и представлял собой мелкие зеленые кристаллы с металлическим блеском.

Найдено %: N 11,97; 12,14
$C_{13}H_{16}O_2N_2$. Вычислено %: N 12,06

1-*p*-Нитрозофенил-2,5-диметил-4-пиперидон при действии водной щелочи мгновенно гидролизуется с образованием *p*-нитрозофенола и 2,5-диметил-4-пиперидона, подвергающегося в условиях реакции самоконденсации. *p*-Нитрозофенол после отделения смолистых продуктов был обнаружен реакцией Либермана.

1-(*p*-Аминофенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (III). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещались 50 г хлористого олова, растворенного в 60 мл концентрированной соляной кислоты. К нагретому раствору (40—60°) по каплям прибавлялся раствор хлоргидрата 1-(*p*-нитрозофенил)-2,5-диметил-4-пиперидона, полученный, как описано выше, из 18 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона, 75 мл соляной кислоты (1 : 1) и 7,5 г азотистокислого натрия в 50 мл воды. После прибавления нитрозосоединения перемешивание продолжалось еще 50 мин. на кипящей водяной бане. Реакционная смесь подщелачивалась 50%-ным едким кали, и выделившаяся темная масса экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывался из спирта. Получено 13,6 г 1-(*p*-аминофенил)-2,5-диметил-4-пиперидона (III) в виде быстро темнеющих на воздухе кристаллов с т. пл. 135,5—136,5°.

Найдено %: N 13,01; 13,03
$C_{13}H_{18}ON_2$. Вычислено %: N 12,83

Хлоргидрат динитрофенилгидразона был получен действием спиртового раствора 2,4-динитрофенилгидразина, подкисленного концентрированной соляной кислотой, на спиртовый раствор 1-(*p*-аминофенил)-2,5-диметил-4-пиперидона; т. пл. 115—116° (из спирта).

1-(*p*-Бензилиденаминофенил)-2,5-диметил-4-пиперидон (IV). Раствор 2 г 1-(*p*-аминофенил)-2,5-диметил-4-пиперидона (т. пл. 135,5-136,5°), 5 мл спирта и 2 мл бензальдегида нагревался на водяной бане при 60—70° в течение 1 часа. После охлаждения выпали желтые кристаллы, которые были перекристаллизованы из абсолютного спирта. Получено 1,9 г 1-(*p*-бензилиденаминофенил)-2,5-диметил-4-пиперидона (V) в виде желтых кристаллов с т. пл. 130,5—131,5°.

Найдено %: N 9,26; 9,32
$C_{20}H_{22}ON_2$. Вычислено %: N 9,14

4-(2,5-диметил-4-кетопиперидино)-азобензол-4′-сульфокислота (V). Раствор 5 г сульфаниловокислого натрия и 2 г нитрита натрия в 20 мл воды был прибавлен к смеси 12 мл концентрированной соляной кислоты и 50 г толченого льда. Полученный раствор диазобензолсульфокислоты при охлаждении до —4° и перемешивании прибавлялся по каплям к раствору 5 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. кип. 116—118° при 1 мм; n_D^{20} 1,5521) в 6 мл соляной кислоты (1 : 1).

При подщелачивании раствора разбавленным раствором едкого натра выделился коричневый осадок азокрасителя (V), который отфильтровывался и несколько раз промывался дестиллированной водой на фильтре. Получено 6,5 г натриевой соли 4-(2,5-диметил-4-кетопиперидино)-азобензол-4′-сульфокислоты (V) в виде коричневого порошка, разбавленные растворы которого окрашены в желтый цвет, переходящий в интенсивно красный при подкислении.

Найдено %: N 10,13; 10,35
$C_{19}H_{20}O_4N_3SNa$ Вычислено %: N 10,26

1-Фенил-2,5-диметил-4-аминопиперидин (VII). а) Получение оксима 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (VI). Раствор 30 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. кип. 117—118° при 1 мм; n_D^{20} 1,5519) в 150 мл спирта был смешан с раствором 30 г хлористоводородного гидроксиламина и 60 г уксуснокислого натрия в 100 мл воды. Тотчас же выпадает осадок. Реакционная масса непродолжительное время нагревалась на водяной бане. После охлаждения продукт отфильтрован и высушен в вакуумэксикаторе. Получено 31 г оксима 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (VI), который после двухкратной перекристаллизации из 50%-ного спирта плавился при 70—83°.

Найдено %: N 12,80; 13,14
$C_{13}H_{18}ON_2$. Вычислено %: N 12,83

б) Восстановление оксима 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (VI). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещен раствор 25 г описанного выше оксима в 300 мл изоамилового спирта. При перемешивании в колбу внесено 24 г металлического натрия в виде мелких кусочков таким образом, чтобы раствор слегка кипел. Под конец реакции содержимое колбы нагревалось до полного растворения натрия. После охлаждения к реакционной смеси было прибавлено 250 мл воды и 400 мл эфира. Эфирный слой отделен, промыт водой (100 мл) и высушен сульфатом натрия. После удаления эфира и изоамилового спирта остаток перегнан в вакууме. Получено 18 г 1-фенил-2,5-диметил-4-аминопиперидина (VII) в виде бесцветной жидкости с сильным запахом амина; т. кип. 114—115° при 1 мм; n_D^{20} 1,5425; d_4^{20} 1,0035; найдено MR_D 64,11; вычислено MR_D 63,96.

Найдено %: N 13,78; 13,73
$C_{13}H_{20}N_2$. Вычислено %: N 13,71

Полученное основание при стоянии на воздухе легко поглощает углекислый газ, образуя карбонат с т. пл. выше 100°.

Дихлоргидрат 1-фенил-2,5-диметил-4-аминопиперидина был получен действием сухого хлористого водорода на раствор основания в смеси спирта и эфира; т. пл. 204—206° (из абсолютного спирта).

Найдено %: Cl 25,11
$C_{13}H_{22}N_2Cl_2$ Вычислено %: Cl 25,60

1-Фенил-2,5-диметил-4-ацетиламинопиперидин (VIII). 2 г 1-фенил-2,5-диметил-4-аминопиперидина (т. кип. 114—115° при 1 мм; n_D^{20} 1,5425)

смешано с 2,5 г уксусного ангидрида. Реакция идет с сильным разогреванием. Реакционная масса нагревалась 30 мин. на водяной бане, после чего продукт реакции подщелачивался 20%-ным раствором едкого кали. Выделившиеся кристаллы основания были отфильтрованы и промыты водой. Получено 2,2-г 1-фенил-2,5-диметил-4-ацетиламинопиперидина (VIII) с т. пл. 146—148°(из смеси спирта и бензина).

Найдено %: N 11,33; 11,26
$C_{15}H_{22}ON_2$ Вычислено %: N 11,37

1-Фенил-2,5-диметил-4-метиламинопиперидин (X). 9 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. кип. 116—118° при 1 мм; n_D^{20} 1,5519) в стеклянной ампуле, при охлаждении льдом и солью, насыщались сухим метиламином до привеса 11,5 г, запаянная ампула нагревалась на водяной бане при 50—65° в течение 3 час. Избыток метиламина был удален в вакууме, а остаток растворен в 30 мл абсолютного спирта. Спиртовый раствор 1-фенил-2,5-диметил-4-метилиминопиперидина (IX) гидрировался в присутствии Pt-катализатора (по Адамсу). Поглотилось 730 мл водорода (758 мм, 18°). После отделения катализатора и удаления спирта продукт перегнан в вакууме. Собрано 6,5 г вещества в виде бесцветной, вязкой жидкости с характерным запахом амина, т. кип. 119—121° при 1 мм; n_D^{20} 1,5522. Продукт был превращен в хлоргидрат пропусканием сухого хлористого водорода в эфирный раствор основания. При этом выпал бесцветный кристаллический хлоргидрат, который при отделении от эфира быстро увлажнялся на воздухе. Сырой хлоргидрат растворен в сухом ацетоне и дважды высажен эфиром. Получено 3,1 г дихлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-метиламинопиперидина (X) с т. пл. 195,5—197° (в запаянном капилляре); мелкие, хорошо растворимые в воде кристаллы.

Найдено %: N 9,39; 9,51; 9,32; Cl 24,06
$C_{14}H_{24}N_2Cl_2$ Вычислено %: N 9,61; Cl 24,37

1-Циклогексил-2,5-диметил-4-пиперидол (XI). 46 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. кип. 115—116° при 0,8 мл; n_D^{20} 1,5521) в 53 мл спирта гидрировались в присутствии 0,6 г Ni-Ренея во вращающемся автоклаве емкостью 156 мл при 200—250° и начальном давлении водорода 90 атм. Общее количество поглощенного водорода соответствовало 4,33 молей на 1 моль пиперидона. Продукт гидрирования отфильтровывался от катализатора и перегонялся в вакууме. Собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 70—100° при 10 мм; 24 г
Фр. II, т. кип. 115—125° при 1 мм; 13 г

Эфирный раствор фракции (II) (т. кип. 115—125° при 1 мм) насыщался хлористым водородом. Выделившийся хлоргидрат после двукратной перекристаллизации из абсолютного спирта плавился при 305—307°. При действии на хлоргидрат 25%-ного водного аммиака было выделено свободное основание с т. пл. 85—86° (из бензина). Это основание, а также и соответствующий ему хлоргидрат не давали депрессии с основанием и хлоргидратом 1-циклогексил-2,5-диметил-4-пиперидола (XI), ранее полученного в нашей лаборатории из 2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 98°), муравьиной кислоты и циклогексанона.

В эфирный раствор фракции (I) (т. кип. 70—100° при 10 мм) пропускался ток сухого хлористого водорода до насыщения. Эфирный раствор был осторожно слит и после отгонки эфира остаток нейтральных веществ трижды перегонялся при атмосферном давлении. Собрано 2,1 г вещества с т. кип. 140—143°; n_D^{20} 1,4190 (по литературным данным [4] пропилизопропилкарбинол (XII) имеет т. кип. 141—142°; n_D 1,41493). Полученное вещество (1,5 г) встряхивалось в течение 1 часа с раствором 1,2 г бихромата калия в 5 г 30%-ной серной кислоты. Продукт окисления экстраги-

ровался эфиром. Из остатка, после отгонки эфира, был получен семикарбазон с т. пл. 116—118° (из 50% спирта). Проба смешения с известным образцом семикарбазона (т. пл. 117—119°) пропилизопропилкетона (XIII) [5] депрессии не дала.

ВЫВОДЫ

Описан ряд превращений 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) с участием кетонной группы и фенильного радикала. Впервые получены соединения (II—XI).

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
15.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1057 (1952).
2. J. R. Thayer, S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2862 (1927); N. W. Bolyard, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1030 (1930).
3. Ch. Mayer, Bl. (3) **31**, 140, 953 (1904).
4. J. Muset, Bull. Acad. Roy. Belgique 775 (1906); C. **1907**, I, 1313.
5. H. Meerwein, Lieb. Ann. **419**, 138 (1919).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

Я. Т. ЭЙДУС и И. В. ГУСЕВА

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 9. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛОВОГО И ЭТИЛОВОГО СПИРТОВ С ЭТИЛЕНОМ

Ранее было показано [1, 2, 3], что смесь этилена и водорода, не претерпевающая сама по себе в известных условиях каталитической гидроконденсации, вступает в эту реакцию в присутствии окиси углерода, прибавленной к исходной газовой смеси, даже в весьма малых количествах. С повышением концентрации окиси углерода в пределах от 0 до 6% конденсирующее действие усиливается, что выражается в росте общего выхода углеводородного конденсата и в особенности более тяжелых его фракций. Было высказано предположение, что метиленовые радикалы, образующиеся на поверхности катализатора гидрированием окиси углерода, могут являться инициаторами реакции и одновременно с этим, как показывает наличие в продуктах реакции углеводородов с нечетным числом атомов углерода в молекуле, принимать участие в построении молекул образующихся углеводородов.

Естественно было ожидать, что такое же конденсирующее действие на смесь этилена (олефина) и водорода должны оказывать в тех же условиях такие соединения, которые в этой реакции не являются контактными ядами и вместе с тем разлагаются либо с образованием метиленовых радикалов (например кетен [4] или, возможно, диазометан), либо с выделением окиси углерода, которая может последующим гидрированием превратиться в адсорбированные на поверхности контакта метиленовые радикалы.

Прежде всего мы обратили внимание на метиловый спирт, химические свойства которого позволяли его считать именно таким соединением, которое должно оказывать конденсирующее действие на этилен, поскольку метиловый спирт легко разлагается в присутствии разных контактов [5] с выделением окиси углерода по реакции:

$$CH_3OH \rightarrow (HCHO + H_2) \rightarrow CO + 2H_2 \qquad (1)$$

Более того, учитывая, что вторым продуктом реакции (1) является водород, присутствие которого необходимо для протекания гидроконденсации окиси углерода с олефинами, можно было полагать возможным осуществление в указанных условиях [1, 2] реакции гидроконденсации метилового спирта с простейшими олефинами по схеме:

$$\begin{gathered} CH_3OH + CH_2 = CH_2 \rightarrow (CO + 2H_2 + C_2H_2 = CH_2) \rightarrow \\ \rightarrow (CH_2 + H_2O + CH_2 = CH_2) \rightarrow CH_3CH = CH_2 + H_2O; \\ CH_3OH + CH_3CH = CH_2 \rightarrow (CO + 2H_2 + CH_3CH = CH_2) \rightarrow \\ \rightarrow (CH_2 + H_2O + CH_3CH = CH_2) \rightarrow CH_3CH_2CH = CH_2 + H_2O \text{ и т. д.} \end{gathered} \qquad (2)$$

Сказанное о метиловом спирте может быть также отнесено и к этиловому в условиях [5], когда он каталитически разлагается по реакции:

$$CH_3CH_2OH \rightarrow (CH_3CHO + H_2) \rightarrow CO + H_2 + CH_4, \qquad (3)$$

т. е. с образованием окиси углерода и водорода.

Гидроконденсация этилена с этиловым спиртом в соответствии с этим должна идти по схеме:

$$CH_3CH_2OH + CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow (CO + 2H_2 + CH_2 = CH_2 + CH_4) \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_2 + H_2O + CH_2 = CH_2 + CH_4) \rightarrow CH_3CH = CH_2 + H_2O + CH_4;$$
$$CH_3CH = CH_2 + CH_3CH_2OH + H_2 \rightarrow (CO + 2H_2 + CH_3CH = CH_2 + CH_4 \rightarrow \quad (4)$$
$$\rightarrow (CH_2 + H_2O + CH_3CH = CH_2 + CH_4) \rightarrow CH_3CH_2CH = CH_2 + H_2O + CH_4.$$

Результатами настоящей работы было показано, что и метиловый и этиловый спирты действительно оказывают конденсирующее действие на смесь этилена и водорода, причем, вступая в реакцию гидроконденсации с этиленом, они принимают участие в построении конечных продуктов. Принимая общность механизма гидроконденсации окиси углерода с этиленом и метилового или этилового спиртов с этиленом, необходимо принять промежуточное образование из спиртов окиси углерода и водорода и, последовательно, метиленовых радикалов, т. е. признать правильность схем реакций (3) и (4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура, порядок проведения опытов, получение и анализ исходного и конечного газов оставались такими же, как в предыдущих работах [1, 2]. Исходный метиловый спирт имел т. кип. 64,4—64,6° при 755 мм; d_4^{20} 0,7918; n_D^{20} 1,3291 (99,8% метанола [6]); исходный этиловый спирт имел следующие константы: т. кип. 77,9—78,1° при 755 мм; d_4^{20} 0,8086; n_D^{20} 1,3630 (93,7% этанола [6]). Исходная смесь этилена и водорода перед поступлением в каталитическую трубку пропускалась с постоянной скоростью через вертикальную трубку с делениями, наполненную метиловым или этиловым спиртом. В каждом опыте можно было замерить количество спирта, увлеченное газовым потоком в реакционную зону. Спирт, не вошедший в реакцию, конденсировался вместе с продуктами реакции последовательно в приемнике при комнатной температуре и в ловушке, охлаждавшейся при —80°, причем спирт собирался в водно-спиртовом слое. Количество спирта, вошедшего в общую реакцию, определялось по разности количеств пропущенного и непрореагировавшего спирта.

В опытах с метиловым спиртом количество спирта, не вошедшего в реакцию, определялось по удельному весу [6] и объему водноспиртового слоя продуктов реакции, содержавшего ничтожное количество других кислородных соединений, которое не оказывало влияния на точность этого определения. В опытах с этиловым спиртом водноспиртовый слой содержал до 2,5% (по объему) кислоты (считая на уксусную), что было установлено прямым титрованием 0,1N раствором едкого натра, и до 4,2% альдегида (считая на уксусный). Количественное определение альдегида проводилось при помощи солянокислого гидроксиламина путем объемного определения количества соляной кислоты, освободившейся при его реакции с альдегидом с образованием оксима. Ввиду наличия этих количеств кислоты и альдегида определение не вошедшего в реакцию этилового спирта проводилось следующим образом. В водноспиртовом слое кислота точно нейтрализовалась щелочью, а альдегид связывался (кипячением в отсутствие щелочи в течение 5 час. с обратным холодильником) со свежей окисью ртути, получавшейся прибавлением эквимолекулярных количеств сулемы и едкого натра [7]; после охлаждения весь спирт отгонялся с водой, и в отгоне определялось содержание спирта по удельному весу [6].

1. Гидроконденсация метилового спирта с этиленом

Результаты опытов гидроконденсации метилового спирта с этиленом приведены в табл. 1—4.

Таблица 1

Катализатор	№ опыта	Длительность опыта в час	Состав исходного газа в %			Объемная скорость л/л. ч.	Состав конечного газа в %				Пропущено CH_3OH в г	Объемная скорость CH_3OH в л/л. ч.
			C_2H_4	H_2	CO		C_2H_4	H_2	CO	C_2H_6		
37	191	10	54,8	40,1	5,1	91	8,4	10,9	1,1	79,6	—	—
	192	20	57,2	42,8	0,0	68	4,0	26,5	3,1	66,4	5,26	0,01
38	193	5,5	56,1	38,9	4,8	72	1,0	40,6	0,0	58,4	—	—
	194	16	72,7	26,6	0,7	60	—	—	—	—	6,49	0,01
	195	15	68,0	32,0	0,0	54	31,1	17,9	5,5	45,5	8,01	0,02
39	196	20	63,5	31,3	5,2	70	—	—	—	—	—	—
	197	11	68,2	31,8	0,0	51	—	—	—	—	5,04	0,015
	198	11,5	70,3	29,7	0,0	58	26,7	12,6	5,6	55,1	4,91	0,01
40	199	36,0	62,3	37,7	0,0	64	15,4	14,0	5,0	65,6	15,20	0 015
41	200	16,7	60,4	39,6	0,0	67	6,5	21,3	4,7	67,5	6,41	0,01
	201	10,0	61,8	38,2	0,0	62	5,9	16,1	6,5	71,5	4,47	0,02
	202	15,0	70,7	29,3	0,0	58	—	—	—	—	6,85	0,02

Таблица 2

№ опыта	Состав «условного исходного газа» в %				Прореагировало в %			Образовалось C_2H_6 в % от прореагиров. C_2H_4	Прореагировало CH_3OH в вес. %
	C_2H_4	H_2	CO	объемная скорость в л/л. ч.	C_2H_4	H_2	CO		
191	—	—	—	—	95,5	92,7	94,2	44,2	—
192	47,6	46,7	5,7	81	97,2	81,3	81,8	47,6	77,6
193	—	—	—	—	99,5	73,0	100,0	27,0	69,5
194	57,3	35,0	7,7	76	—	—	—	—	—
195	50,8	40,8	8,4	73	69,1	77,9	66,9	65,0	60,9
196	—	—	—	—	—	—	—	—	—
197	50,1	41,1	8,8	69	—	—	—	—	72,6
198	56,6	36,9	6,5	72	81,2	86,4	65,5	47,9	59,9
199	47,5	44,7	7,8	84	88,0	88,4	76,7	58,0	80,6
200	46,0	46,1	7,9	89	97,0	91,0	93,1	22,2	92,0
201	46,5	45,3	8,2	82	95,6	86,3	87,8	55,2	76,1
202	55,3	37,5	7,2	74	—	—	—	—	59,1

Опыты проводились при 200° с пятью образцами катализатора (контакты 37, 38, 39, 40 и 41) весом примерно по 15 г и длиной слоя по 40—45 см в стеклянной трубке диаметром 10 мм. Контакты 37, 38 и 39 применялись в реакции после предварительного проведения над ними опытов

Таблица 3

№ опыта	Выход в мл/м³			Выход (т + л + г)		Молекулярные отношения вступивших в гидроконденсацию CO (или CH_3OH) : H_2 : C_2H_4
	тяжелое масло (т.)	легкое масло (л)	газоль (г)	в мл/м³	в мл/л. ч.	
191	132,0	164,7	239,3	536,0	44,3	1 : 3,3 : 5,7
192	7,9	122,8	154,6	285,3	23,2	1 : 3,2 : 5,2
193	112,2	165,3	284,3	561,8	36,9	—
194	51,2	122,5	189,3	363,0	27,5	—
195	19,8	81,6	64,3	165,7	12,1	—
196	89,6	156,7	164,2	410,2	29,0	—
197	58,9	162,8	297,8	519,5	35,9	—
198	22,1	88,7	237,5	348,3	25,1	1 : 2,4 : 5,3
199	44,1	102,4	209,0	355,5	30,0	1 : 2,5 : 3,0
200	50,2	104,4	172,0	326,6	29,0	—
201	31,2	83,3	267,5	382,0	31,5	—
202	23,4	106,0	248,3	377,7	27,8	—

Таблица 4

Фракция	Выход в % (объемн.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число	Процент непредельных углеводородов
Т. кип. до 150° . .	67,2	0,6893	1,3925	107	67
Т. кип. 150—220° . .	15,5	0,7532	1,4245	47	48
Остаток	17,3	0,8043	1,4205	19	—

гидроконденсации окиси углерода с этиленом, для чего применялись этиленводородная смесь, содержавшая ~5% окиси углерода (опыты 191, 193 и 196). На контактах 40 и 41 реакция гидроконденсации метилового спирта с этиленом проводилась непосредственно на свежей поверхности.

В табл. 1 приведены для каждого опыта его длительность в часах, состав исходного и конечного газов в процентах, объемная скорость исходного газа в литрах на литр катализатора в час (л/л.ч.), количество пропущенного чистого метилового спирта в граммах и его объемная скорость в л/л. ч. (считая на спирт в жидком состоянии).

В табл. 2 дается состав «условного исходного газа» в процентах. Предполагается, что гидроконденсация метилового спирта с этиленом протекает по схеме (2), т. е. с предварительным разложением метилового спирта по реакции (1) на окись углерода и водород. Поэтому «условный исходный газ» складывается из исходного газа ($C_2H_4 + H_2$) и газа ($CO + H_2$), который должен образоваться при полном разложении всего прореагировавшего метилового спирта по уравнению (1). В табл. 2 приведены также доли (в процентах) вошедших в суммарную реакцию метилового спирта, а также для ряда опытов этилена, водорода и окиси углерода, входящих в состав «условного исходного газа» (в процентах от исходного компонента). Здесь же дана доля прореагировавшего этилена, которая перешла гидрированием в этан.

В табл. 3 даны выходы тяжелого масла, легкого масла, газоля (C_3 и C_4) и суммарный выход конденсата (не считая водного слоя) в миллилитрах на м³ «условного исходного газа». Для некоторых опытов приведены мо-

лярные отношения метилового спирта, водорода и этилена, вошедших в реакцию гидроконденсации. Очевидно, что часть прореагировавшего метилового спирта, которая вступила в реакцию гидроконденсации, выражается долей прореагировавшей окиси углерода в «условном исходном газе», поскольку в действительном исходном газе окиси углерода не содержалось. Количество же окиси углерода в конечном газе выражает ту часть метилового спирта, которая разложилась по уравнению (1), но в реакцию (2) не вступила. Доли прореагировавших этилена или водорода, вступивших в реакцию гидроконденсации, можно определить, если из общего количества этилена или водорода, вошедших в суммарную реакцию, вычесть ту часть, которая пошла на гидрирование с образованием этана.

Как видно из табл. 1—3, гидроконденсация метилового спирта с этиленом протекает и на свежей поверхности контакта (контакты 40 и 41, опыты 199—202) и на поверхности, участвовавшей предварительно в опытах с окисью углерода (контакты 37, 38 и 39, опыты 192, 194, 195, 197 и 198). Метиловый спирт, поступивший в реакционную трубку с объемной скоростью 0,01—0,02, входил в суммарную реакцию на 60—90%. Как показывает доля прореагировавшей окиси углерода «условного исходного газа», от 68 до 100% вошедшего в реакцию метилового спирта вступают в гидроконденсацию с этиленом и 0—32% остаются в конечном газе в виде окиси углерода, образовавшейся по уравнению (1). «Условный исходный газ», поступавший с объемной скоростью 70—90, имел состав 46—57% этилена, 35—47% водорода и 5,7—8,8% окиси углерода. Этилен вступал в суммарную реакцию на 69—99,5%, причем от 22 до 65% (в зависимости от условий) этого количества гидрировалось в этан. Молярное отношение метилового спирта, водорода и этилена, вступивших в реакцию гидроконденсации, равно примерно 1 : 3 : 5, что близко к соответствующему отношению при реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом (сравни опыты 191 и 192). Общий выход конденсата (за исключением реакционной воды и непрореагировавшего спирта) составляет 300—500 мл на м³ «условного исходного газа», или 25—30 мл/л.час, что также близко к выходам конденсата при гидроконденсации окиси углерода с этиленом при наличии окиси углерода в исходной смеси в той же концентрации. Эти результаты показывают, что реакция действительно протекает по уравнению (2).

Некоторые свойства отдельных фракций масляной части продукта гидроконденсации метилового спирта с этиленом приведены в табл. 4. Они весьма близки к свойствам соответствующих продуктов гидроконденсации окиси углерода с этиленом.

2. Гидроконденсация этилового спирта с этиленом

Результаты опытов гидроконденсации этилового спирта с этиленом даны в табл. 5—7.

Опыты проводились так же, как и в случае метилового спирта, при 200°. Были применены два образца катализатора (контакты 44 и 45), причем реакция гидроконденсации этилового спирта с этиленом проводилась на свежей поверхности. В табл. 5, 6 и 7 приведены данные, соответствующие данным табл. 1, 2 и 3 для опытов с метиловым спиртом.

Принимается, что гидроконденсация этилового спирта с этиленом протекает по схеме (4), т. е. с предварительным разложением этилового спирта по реакции (3) на окись углерода, водород и метан. Поэтому «условный исходный газ» складывается из исходного газа ($C_2H_4 + H_2$) и газа, который должен образоваться при разложении по реакции (3) того количества этилового спирта, которое получается, если из количества пропущенного спирта вычесть количество обратно полученного спирта, а также спирта, превратившегося в уксусный альдегид и уксусную кислоту. Выходы конденсата, приведенные в табл. 7, рассчитаны на «условный газ», причем вычитывается объем метана.

Таблица 5

Катализатор	№ опыта	Длительность опыта в час.	Состав исходного газа в %				Состав конечного газа в %				Пропущено C_2H_5OH в г	Объемная скорость C_2H_5OH в л/л. ч.
			C_2H_4	H_2	CO	Объемная скорость л/л. ч.	C_2H_4	H_2	CO	C_nH_{2n+2}		
44	213	15	44,2	55,8	0,0	103	2,0	37,9	2,2	57,9	26,4	0,11
	214	15	46,1	53,9	0,0	108	1,1	36,8	1,1	61,0	19,4	0,06
	215	15	57,2	42,8	0,0	112	12,5	19,7	3,1	64,7	16,8	0,07
45	216	10	58,7	41,3	0,0	62	4,5	17,1	2,0*	73,7	12,0	0,04
	217	5	50,9	49,1	0,0	59	4,5	14,9	1,5**	77,6	6,8	0,05

* В конечном газе опыта 216 содержалось еще 2,7% CO_2.
** В конечном газе опыта 217 содержалось еще 1,5% CO_2.

Таблица 6

№ опыта	«Состав условного исходного газа» в %					Прореагировало в %			Образовалось C_2H_4 в % от прореагиров. C_2H_4	Прореагировало C_2H_5OH в вес. %
	C_2H_4	H_2	CO	CH_4	объемная скорость в л/л ч.	C_2H_4	H_2	CO		
213	24,8	46,0	14,6	14,6	183	97,3	72,5	93,7	18,2	72,6
214	29,9	46,7	11,7	11,7	166	98,6	73,0	96,9	31,5	70,9
215	42,4	40,4	8,6	8,6	151	90,5	84,1	88,3	32,4	58,3
216	39,2	38,6	11,1	11,1	93	96,4	85,3	94,8	32,3	71,6
217	32,6	43,4	12,0	12,0	94	94,8	86,8	95,2	57,0	69,0

Таблица 7

№ опыта	Выход в мл/м³			Выход (т + л + г)	
	тяжелое масло (т)	легкое масло (л)	газоль (г)	в мл/м³	в мл/л. ч.
213	11,7	87,4	128,1	227,2	35,4
214	6,2	68,2	161,2	235,6	34,5
215	0,0	37,4	209,0	246,4	34,0
216	28,7	121,4	115,0	265,1	22,0
217	26,0	104,0	78,0	208,0	17,0

Как видно из табл. 5—7, имеет место гидроконденсация этилового спирта с этиленом. Этиловый спирт, поступавший в реакционную зону со скоростью 0,04—0,11, вступал в суммарную реакцию на 58,3—72,6%. Как показывает доля прореагировавшей окиси углерода «условного исходного газа», 88—97% вошедшего в реакцию этилового спирта вступают в реакцию гидроконденсации с этиленом и лишь 3—12% остаются в конечном газе в виде окиси углерода, которая могла образоваться по уравнению

(3). Как видно из табл. 6, «условный исходный газ» имел следующий состав: 25—42% этилена, 39—47% водорода, 9—15% окиси углерода и 9—15% метана; его объемная скорость 93—183. Этилен вступал в суммарную реакцию на 90—99%, причем 18—57% этого количества гидрировалось в этан. Общий выход конденсата (не считая водноспиртового слоя) составлял 208—246 мл на 1 м «условного исходного газа» (за вычетом метана), или 17—35 мл/л в час.

Некоторые свойства отдельных фракций масляной части продукта гидроконденсации этилового спирта с этиленом приведены в табл. 8.

Таблица 8

Фракция	Выход (в %) (объемн.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число	Процент непредельных углеводородов
Т. кип. до 150° . .	80	0,7124	1,3830	55	38
Т. кип. 150—210° .	11,6	0,7559	1,4239	36	30
Остаток с т. кип. 210° и выше . . .	4,2	—	—	—	—

Несколько повышенное значение удельного веса и пониженные показатели преломления фракции с температурой кипения до 150° объясняются наличием небольшой примеси органических кислородных соединений. Действительно, после кипячения этой фракции над металлическим натрием в течение трех часов удельный вес снизился до 0,7066, а показатель преломления повысился до 1,3862.

ВЫВОДЫ

1. Подобно окиси углерода метиловый и этиловый спирты оказывают конденсирующее действие на смесь этилена и водорода, вступая одновременно в реакцию гидроконденсации с этиленом.

2. Общий выход конденсата (за исключением реакционной воды и непрореагировавшего спирта) составляет 17—35 мл на литр катализатора в час.

3. Высказано предположение, подтверждаемое опытными данными, что процесс протекает таким образом, что предварительно происходит разложение указанных спиртов с образованием окиси углерода и водорода, которые далее с промежуточным образованием метиленовых радикалов вступают, как обычно, в реакцию гидроконденсации с этиленом.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
7.III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 110, 326 (1949).
2. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов, ДАН 60, 599 (1948).
3. Н. Д. Зелинский, там же 60, 235 (1948).
4. B. R. Warner, M. J. Derrig, C. W. Montgomery, J. Am. Chem. Soc. 68, 1615 (1946).
5. В. А. Плотников и др., Acta Phys. Chim. URSS 1, 493 (1934). А. В. Фрост, там же, 511; Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 65, (1943); P. K. Frolich, M. R. Fenske и др., Ind. Eng. Chem. 20, 694, 1327 (1928), 21, 109, 867, 1052 (1929); G. F Hüttig, O. Kostelitz и др., Z. anorg. u. allg. Chem. 197, 129 (1931); Koll.-Z. 67, 965 (1934).
6. А. Г. Дорошевский, Исследования в области водноспиртовых растворов, 114 (1911).
7. G. Gorr, I. Wagner, Biochem. Z. 161, 489 (1925).

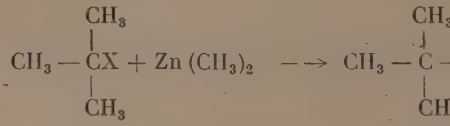
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

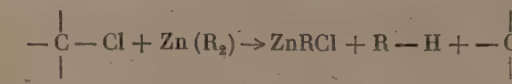
А. Д. ПЕТРОВ и Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАПРОПИЛМЕТАНА, ТЕТРАБУТИЛМЕТАНА И ТЕТРАГЕКСИЛСИЛАНА

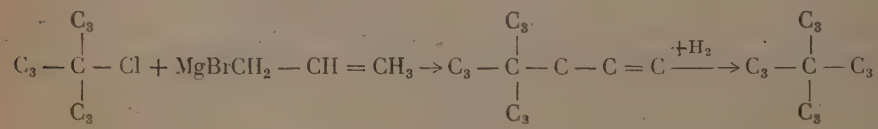
Ряд тетраалкилметанов изучен еще совершенно недостаточно. Первый член ряда — тетраметилметан — был получен Львовым [1] в 1870 г. по схеме:



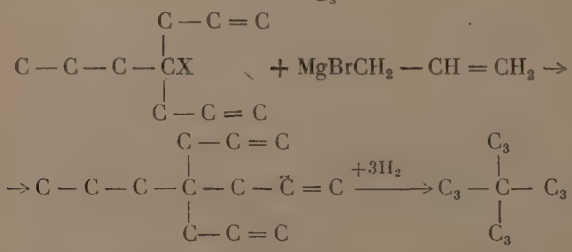
В дальнейшем была показана возможность получать этот углеводород и магнийорганическим синтезом [2]. Однако второй член ряда — тетраэтилметан — этим последним методом в обычных условиях его применения Морган [3] уже не смог получить и получил его лишь методом Львова. Каррер и Ферри [4] попытались получить этим же методом тетра-н.бутилметан, не учитывая показанной в исследованиях Вагнера [5] и Павлова [6] склонности высших цинкалкилов к распаду с образованием олефинового углеводорода и восстановлением третичного хлорида по схеме:



Как мы показали в предыдущем исследовании [7], Каррер и Ферри на самом деле получили лишь трибутилметан и ошибочно приняли его за тетрабутилметан. Тогда же нами была сделана попытка получить тетрапропилметан по реакциям (1) и (2):



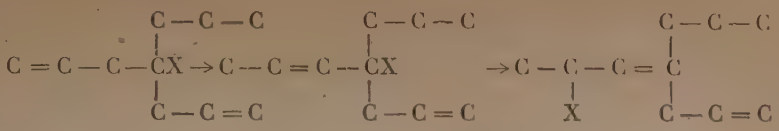
(1)



(2)

Выход в первой реакции составил 10%, во второй — 30%.

Смесь продуктов, полученных по реакциям (1) и (2), была подвергнута гидрированию. Однако полученный продукт гидрирования отличался весьма низкой температурой застывания, что дало нам повод к подозрению, что тетрапропилметан получается лишь по реакции (1), а в реакции (2) происходит неизвестная ранее изомеризация галоидалкила с кратной связью в γ-положении, аналогичная аллильной перегруппировке:



В настоящем исследовании мы повторили реакцию (2) и окислением продукта синтеза (выделены и идентифицированы α-метилвалерьяновая кислота и метилпропилкетон) доказали справедливость этого подозрения и образование по реакции (2), после гидрирования, не тетрапропилметана, а 4-метил-6-пропилнонана.

Не довольствуясь низким выходом тетрапропилметана по реакции (1), мы разработали пути его синтеза конденсацией с C_3MgX — предельным галоидалкилом: а) при повышенной температуре и б) в присутствии конденсирующего агента $HgCl_2$. Этими же путями нам удалось, также впервые, получить тетрабутилметан. Однако тетрагексилметана нам уже не удалось получить, частью вследствие меньшей стойкости галоидгидрина тригексилкарбинола, частью потому, что и RMgX при значительном увеличении длины радикала R испытывает распад, аналогичный распаду цинкпропила и цинкбутила. В результате нами были получены лишь тригексилхлорметан и получающийся из него при отщеплении HCl соответственный олефин.

Тогда, учитывая замечание Уитмора [8], что «синтез легко доступных силанов с четвертичными атомами кремния может заменить трудно доступный синтез их углеводородных аналогов, в целях выяснения свойств и этих последних структур», мы обратились к синтезу тетрагексил- и тетраоктилсиланов. (Здесь имелась в виду близость температуры кипения удельных весов, но не температур застывания, так как уже Бигден [9] показал, что у гексаметилдисилана температура застывания 12°, тогда как у его углеводородного аналога она 100°.) Физические свойства полученных нами углеводородов и их структурного аналога тетрагексилсилана приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства некоторых тетраалкилметанов и силанов

Наименование соединений	Т. заст. в °С	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}
Тетрапропилметан .	—26	60—62	6	1,4322	0,7706
Тетрабутилметан . .	— 6	103—104	6	1,4440	0,7935
Тетрагексилсилан .	—30	178—179	5	1,4532	0,8144

Действием на $SiCl_4$ $C_6H_{13}MgBr$ удалось получить только $(C_6H_{13})_3SiCl$, тетрагексилсилан был получен при нагревании $SiCl_4$ с LiC_6H_{13} до 90°. Тетраоктилсилана не удалось получить и в этих последних условиях; вместо него был получен лишь $(C_8H_{17})_3SiCl$. Таким образом, LiC_8H_{17} при нагревании его до 90° с $SiCl_4$, в отличие от LiC_6H_{13}, замещает не четыре, а всего лишь три атома хлора, очевидно, вследствие больших пространственных трудностей этого радикала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Тетрапропилметан получен конденсацией хлоргидрина трипропилкарбинола и бромистого пропила в присутствии Mg. Хлоргидрин трипропилкарбинола получен насыщением карбинола сухим HCl при 0°

с выходом в 63%. Хлорид имел следующие константы: т. кип. 54—56° при 7 мм; n_D^{20} 1,4378; d_4^{20} 0,8676; найдено MR_D 53,38; вычислено MR_D 53,24. Хлорид получен впервые.

Найдено %: Cl 19,58; 19,67
$C_{10}H_{21}Cl$. Вычислено %: Cl 19,85

Реакция конденсации проводилась следующим образом: обычным путем из 95 г бромистого пропила, 18,5 г магния в 200 мл абсолютного эфира получено магнийорганическое соединение. Затем добавлено 3,5 г сулемы и при температуре 20—25° по каплям в течение 8 час. прилито 68 г хлоргидрина трипропилкарбинола. Реакционная смесь оставлялась на ночь. На другой день смесь кипятилась в течение 2 час. и разлагалась 10%-ной HCl. Эфирный слой высушен Na_2SO_4 и эфир отогнан на водяной бане. Остальное разгонялось под вакуумом. Выделены две фракции. Фракция (I) с т. кип. 33—35° при 6 мм (34,5 г) имела следующие константы: n_D^{20} 1,4374; d_4^{20} 0,7682 и являлась продуктом отщепления HCl от хлорида, т. е. 4-пропилгептеном-3. Литературные данные [10]: т. кип. 160—162° при 734 мм; n_D^{20} 1,4386.

Фракция (II) с т. кип. 60—62° при 6 мм (12,0 г), тетрапропилметан, обработана концентрированной H_2SO_4, водой, раствором соды, высушена, прокипячена над Na и еще раз разогнана. Получено 9,2 г продукта, кипевшего при 60—61° при 6 мм; n_D^{20} 1,4322; d_4^{20} 0,7706; т. пл. — 26,5°; найдено MR_D 62,07; вычислено MR_D 62,23. Выход 12,7% от теории.

Найдено %: C 84,30; 84,30; H 15,30; 15,10
$(C_3H_7)_4C$. Вычислено %: C 84,66 H 15,34

Во втором варианте получения тетрапропилметана эфир был отогнан от гриньяровского соединения, добавлено эквивалентное количество изооктана и хлоргидрин трипропилкарбинола прикапывался при 80—90°. Выход желаемого продукта составил 11,5%. Всего получено 15 г тетрапропилметана.

2. Тетрабутилметан. Необходимый для реакции хлоргидрин трибутилкарбинола приготовлялся насыщением карбинола HCl при 0° с выходом 70% и имел следующие константы: т. кип. 102—103° при 7 мм; n_D^{20} 1,4465; d_4^{20} 0,8744; найдено MR_D 66,70; вычислено MR_D 67,09. Хлорид получен впервые:

Найдено %: Cl 16,23; 16,08
$C_{13}H_{27}Cl$ Вычислено %: Cl 16,22

В первом варианте синтеза тетрабутилметана реакция проводилась в тех же условиях, что и реакция получения тетрапропилметана. Выход тетрабутилметана 22,4% от теории. В случае проведения реакции при повышенной температуре (80—90°) без добавки сулемы выход тетрабутилметана составлял 13,5%. Было проведено получение тетрабутилметана и в третьем варианте. Эфир отгонялся от гриньярова реагента, приливался изооктан и добавлялось 2—3 г. сулемы. Реакционная смесь нагревалась до 80—90° и медленно прикапывался хлорид. Выход тетрабутилметана составлял 17% от теории. Всего получено 18 г тетрабутилметана, имеющего следующие константы: т. кип. 103—104° при 6 мм; n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 0,7935; т. пл. — 6°; найдено MR_D 80,48; вычислено MR_D 80,68.

Найдено %: C 84,88, 85,03; H 15,02; 15,01
$(C_4H_9)_4C$. Вычислено %: C 85,00; H 15,00

3. Попытки синтеза тетрагексилметана. Для получения тетрагексилметана были получены три-н.-гексилкарбинол и его хлоргидрин. Ни спирт, ни хлорид в литературе не описаны. Тригексилкарбинол приготовлялся по реакции Гриньяра из бромистого н. гексила и эти-

лового эфира энантовой кислоты. К 48 г магния в 350 мл абсолютного эфира при 20—30° приливалась по каплям смесь 330 г бромистого н.гексила, 170 г этилового эфира энантовой кислоты и 350 мл абсолютного эфира. После окончания приливания смесь оставлялась на сутки. Затем реакционная смесь кипятилась в течение 2 час. и выливалась на лед. Образовавшаяся густая масса разлагалась 10%-ной HCl и эфирный слой совместно с эфирной вытяжкой сушился над Na_2SO_4. После двухкратной перегонки отобрана фракция с т. кип. 153—154° при 4,5 мм в количестве 80,5 г. Выход карбинола 33% от теории. Он имел следующие константы: т. кип. 153—154° при 4,5 мм; n_D^{20} 1,4496; d_1^{20} 0,8365; найдено MR_D 91,17; вычислено MR_D 91,46.

Найдено %: C 80,11; 80,26; H 14,03; 14,29
$(C_6H_{13})_3COH$. Вычислено %: C 80,28; H 14,08

Хлоргидрин тригексилкарбинола готовился насыщением карбинола сухим HCl при 0°. По окончании насыщения продукт несколько раз промывался ледяной водой и остаток растворенного HCl удалялся барботированием азота под вакуумом. Хлорид не удалось разогнать ввиду его значительной нестойкости, уже при 70—80° под вакуумом в 3 мм начиналось бурное выделение HCl. Выход неперегнанного хлорида составлял 83% от теории и он имел следующие свойства: n_D^{20} 1,4530; d_1^{20} 0,8661; найдено MR_D 94,40; вычислено MR_D 94,80.

Найдено %: Cl 10,94; 10,74;
$C_{19}H_{39}Cl$. Вычислено %: Cl 11,73

Все дальнейшие операции проводились с неперегнанным хлоридом.

Были проведены три попытки синтеза тетрагексилметана приливанием хлоргидрина тригексилкарбинола к магнийбромгексилу в присутствии небольших количеств сулемы при температурах 40, 20 и 0°. Так же был проведен опыт при 10°, когда количество добавленной сулемы составляло 1 моль на моль бромистого гексила. Кроме того, был проведен опыт при 65° без добавления сулемы. Во всех случаях получался лишь продукт отщепления HCl от хлоргидрина тригексилкарбинола 7-гексилтридецен-6 и не было даже следов тетрагексилметана. К тем же результатам привела попытка конденсации данного хлорида с бромистым бутилом.

Полученный 7-гексилтридецен-6 имел следующие свойства: т. кип. 149—150° при 5,5 мм; т. заст. —80° n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 0,7957; найдено MR_D 89,66; вычислено MR_D 89,47. Углеводород в литературе не описан.

Найдено %: C 85,62; 85,57; H 14,40; 14,35
$C_{19}H_{38}$. Вычислено %: C 85,71; H 14,29

4. Тетрагексилсилан был получен при действии четреххлористого кремния на избыток литийгексила. Из 216 г (1,3 мол.) бромистого гексила и 18,3 г (2,62 мол.) лития в эфире было приготовлено литийорганическое соединение. К нему при охлаждении ледяной водой прилито 18,5 г (0,109 мол.) четреххлористого кремния. Затем смесь перемешивалась в течение 2 час. при комнатной температуре, после чего эфир отгонялся и смесь кипятилась при перемешивании при 90—100° еще в течение 5 час. и оставлялась на ночь. Затем смесь разложена как обычно; эфирный слой промыт, высушен и эфир отогнан. Остаток промыт концентрированной H_2SO_4, раствором соды, водой, высушен и разогнан под вакуумом. Выделено две фракции:

Фр. I, т. кип. 178—179° при 5,0 мм; 12 г
Фр. II, т. кип. 223—225° при 4,5 мм; 16,5 г

Фракция (I) представляет собой тетрагексилсилан. Он имеет следующие свойства: т. кип. 178—179 при 5 мм; т. пл. —30°; n_D^{20} 1,4532; d_1^{20} 0,8144; найдено SiR_D 7,01. Выход 30% от теории.

	Найдено %:	C 78,71; 78,74;	H 13,93; 13,93;	Si 7,26; 7,14
$(C_6H_{13})_4Si$.	Вычислено %:	C 78,26	H 14,13;	Si 7,60

Фракция (II) оказалась гексагексилдисилоксаном. Он имеет следующие свойства: т. кип. 223—225 при 4,5 мм; n_D^{20} 1,4547; d_4^{20} 0,8398; найдено SiR_D 6,9. Выход 26% от теории.

	Найдено %:	C 74,12; 74,59;	H 13,45; 13,60;	Si 9,75; 9,32
$C_{36}H_{78}Si_2O$.	Вычислено %:	C 74,23;	H 13,40;	Si 9,62

При попытке синтеза тетрагексилсилана через магнийбромгексил и тетраэтоксисилан желаемого продукта получить не удалось, несмотря на то, что реакционная смесь кипятилась в растворе предельного керосина при температуре 170—180° в течение 15 час. После соответствующей обработки было выделено две фракции:

Фр. I с т. кип. 150—152° при 4,5 мм
Фр. II с т. кип. 223—226° при 4,5 мм

Фракция (I) оказалась тригексилэтоксисиланом; он обладал следующими свойствами: т. кип. 150—152° при 4,5 мм; n_4^{20} 1,4462; d_D^{20} 0,8298; найдено SiR_D 7,1. Выход 40% от теории.

	Найдено %:	C 72,73; 73,09;	H 13,61; 13,48;	Si 8,14; 8,16
$C_{20}H_{44}SiO$.	Вычислено %:	C 73,17;	H 13,41	Si 8,53

Фракция (II) — гексагексилдисилоксан. Выход 10,7%. В случае замены тетраэтоксисилана на четыреххлористый кремний в этих же условиях был получен гексагексилдисилоксан с выходом в 56% от теории. Тетрагексилсилана не образовалось.

5. Попытка синтеза тетраоктилсилана. Опыт проводился в тех же условиях и с теми же молярными соотношениями реагентов, что и в случае получения тетрагексилсилана через литийорганическое соединение. Однако, тогда как тетрагексилсилан был получен с выходом в 30%, тетраоктилсилан не образовывался вовсе. Конечным продуктом реакции оказался гексаоктилдисилоксан, который имеет следующие свойства: т. кип. 320—322° при 8 мм; n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 0,8427; найдено SiR_D 6,9. Выход 47% от теории.

	Найдено %:	C 76,37; 76,24;	H 13,49; 13,51;	Si 7,26; 7,30
$C_{48}H_{102}Si_2O$.	Вычислено %:	C 76,50	H 13,60;	Si 7,47

ВЫВОДЫ

1. При видоизменении условий проведения синтеза Гриньяра—Вюрца удалось впервые получить тетрапропилметан и тетрабутилметан.
2. Ввиду малой стойкости тригексилхлорметана, синтеза тетрагексилметана в изученных условиях осуществить не удалось.
3. Впервые из $SiCl_4$ и LiC_6H_{13} был получен тетрагексилсилан и было показано, что в случае LiC_8H_{17} реакция проходит только до образования $(C_8H_{17})_3SiCl$.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
4.I. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Львов, ЖРФХО 2, 176 (1870); 3, 168 (1871).
2. F. Spath, Monatsh. 34, 1965 (1913); F. Whitmore, G. Fleming, J. Am. Chem. Soc. 55, 3803 (1933).
3. G. Morgan, S. Carter, A. Duck, J. Chem. Soc. 127, 1252 (1925).
4. P. Karrer, C. Ferri, Helv. Chim. Acta 17, 358 (1934).
5. Е. Е. Вагнер, Bull. Acad. des Scien. Pétersbourg 719 (1876).
6. Д. П. Павлов, там же, 497 (1876).
7. А. Д. Петров и Е. А. Чернышев, ДАН 67, № 6, 1045 (1949).
8. F. Whitmore, L. Sommer и др., J. Am. Chem. Soc. 68, 475 (1946).
9. A. Bygden, Dissertat., Uppsala, 1916.
10. J. M. Church, F. C. Whitmore, P. V. Mc Grew, J. Am. Chem. Soc. 56, 176 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

А. Д. ПЕТРОВ, М. А. ЧЕЛЬЦОВА, Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

О ПОВЕДЕНИИ γ-ГАЛОИДАЛКЕНИЛОВ В СИНТЕЗЕ ГРИНЬЯРА—ВЮРЦА

В литературе имеется весьма немногочисленный материал по применению в магнийорганическом синтезе галоидалкенилов с двойной связью в α-положении к галоиду. Одними из первых работ, посвященных этому вопросу, являются работы Крестинского [1]; им показано, что при действии магния на бромистый изокротил гриньяров комплекс получается с очень малыми выходами, причем выделяется значительное количество изобутилена. С уксусным альдегидом магнийбромизокротил дал соответственный вторичный спирт с выходом лишь в 14%, а с изомасляным альдегидом — в 15,8%; им же был получен гриньяров реагент и из вторичного галоидалкенила — 3-бром-2-метилбутена-2. При действии этого гриньярова реагента на уксусный альдегид был получен желаемый спирт, однако выход его не указан. Из бромистого винила и магния гриньярова реагента не образовывалось вовсе, а количественно выделялись ацетилен и этилен. Когерману также не удалось получить магнийбромвинила [2]. Он изучал реакцию получения 1,4-пентадиена магнийорганическим синтезом из бромистого аллила и бромистого винила. Желаемый диен был получен лишь в случае применения сплава магния с медью с очень малым выходом (15% от теории). Киррман [3] получил магнийорганический комплекс из 1-бромгептена-1 с выходом в 25% и из него при действии воды гептен-1 с выходом в 20% на исходный бромид.

Недавно Караш и Фукс получили с хорошими выходами ряд углеводородов при реакциях винилбромидов с магнийбромфенилом и магнийбромбензилом в присутствии солей $CoCl_2$, $CuCl_2$ и $CrCl_3$[4]. Однако без добавок реакция или не шла вовсе или давала желаемый продукт с выходами не выше 5%. Приведенные данные позволяют утверждать, что введение двойной связи в α-положение к галоиду в значительной степени ослабляет реакционноспособность галоидалкилов в магнийорганическом синтезе.

Наоборот, введение двойной связи в β-положении к галоиду значительно повышает реакционноспособность галоидалкила. Так, например, Левина из гидробромида 1, 1,3-триметилбутадиена и RMgX получила ряд разветвленных олефинов с выходами 30% и больше [5]. Предельный же галоидалкил такого же строения в реакцию Гриньяра — Вюрца не вступал. Юнг и Робертс показали, что первичные и вторичные β-галоидалкенилы дают в реакциях Гриньяра и Гриньяра—Вюрца еще более высокие выходы (порядка 80—85) [6]. Однако применение β-галоидалкенилов в магнийорганическом синтезе индивидуальных углеводородов и спиртов ограничивается тем обстоятельством, что эти галоидалкенилы склонны к изомеризации, заключающейся в передвижении кратной связи и галоида как в процессе перегонки галоидалкенила, так в ряде случаев и в процессе синтеза.

Применению γ-галоидалкенилов, так же как и α-галоидалкенилов, посвящено лишь несколько работ. Шинц и Симон [7] из 5-бром-2-метилпентена-2 и α-метилакролеина получили желаемый алкоголь с выходом

в 26%. Авторы указывают, что с предельным бромидом того же строения получаются лучшие выходы. Гетальс [8] получил магнийорганическое соединение из 5-хлорпентена-2 и при действии его на акролеин получил октадиен-1,6-ол-3 с выходом в 50%. Образование спиртов в двух последних примерах со значительными выходами, очевидно, объясняется тем, что были взяты первичные γ-галогениды, и главным образом тем, что синтез проводился с активными карбонильными соединениями с кратной связью в β-положении к карбонилу.

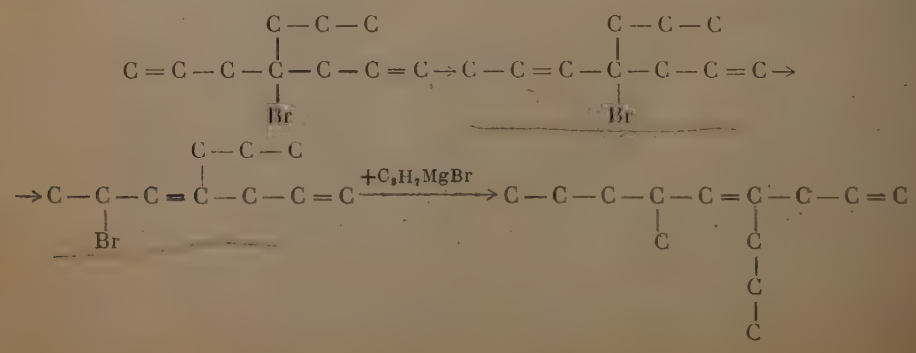
Поведение первичных, вторичных и третичных γ-галоидалкенилов в реакциях Гриньяра — Вюрца никем еще не исследовалось. Изучению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Нами были взяты 4-бромбутен-1, 4-бромпентен-1 и 4-бром-4-метилпентен-1. Оказалось, что данные первичный, вторичный и третичный галоидалкенилы совершенно не вступают в реакцию Гриньяра — Вюрца. При действии CH_3MgBr на 4-бромпентен-1 последний почти целиком возвращался непрореагировавшим; лишь в очень небольшой степени происходило отщепление HBr. Не реагировал 4-бромпентен-1 также и с $CH_2{=}CH{-}{-}CH_2MgBr$, тогда как при взаимодействии соответственного предельного вторичного галоидгидрина (взятого в виде гриньярова реагента) с бромистым аллилом был получен 4-метилгептен-1; 4-бром-4-метилпентен-1 также не вступал в реакцию с CH_3MgBr. Тот же результат был получен при замене бромида на 4-хлор-4-метилпентен-1 и CH_3MgBr на $Zn(CH_3)_2$. Магнийорганическое соединение, полученное из 4-бром-4-метилпентена-1, также не реагировало ни с бромистым метилом, ни даже с таким реакционноспособным галоидалкенилом, как хлористый аллил. В то же время CH_3MgBr вступал в реакцию с предельным бромидом того же строения — 4-бром-4-метилпентаном и давал 2,2-диметилпентан с выходом в 15%.

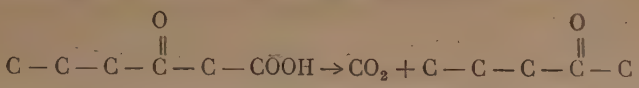
Магнийбром-γ-бутенил не вступал в реакцию с хлоргидрином трибутилкарбинола, в то время как магнийбромбутил с данным хлоридом в тех же условиях давал тетрабутилметан с выходом в 15%.

В одной из предыдущих работ [9] мы указывали на получение продукта конденсации при реакции 4-бром-4-пропилгептадиена-1,6 и бромистого пропила с магнием. После гидрирования полученного диена должен был бы образоваться тетрапропилметан. Однако неспособность γ-галоидалкенилов к реакциям Гриньяра — Вюрца, а также весьма низкая температура застывания (<—70°) продукта гидрирования диена (температура застывания полученного другим методом тетрапропилметана — 26°) заставила нас предположить, что в данной реакции происходит неизвестная до сих пор γ-перегруппировка непредельного γ-галоидалкила.

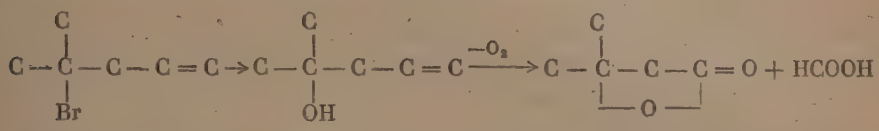
В настоящем исследовании указанный выше синтез был повторен и продукт конденсации окислен, причем были идентифицированы муравьиная и α-метилвалерьяновая кислоты и метилпропилкетон. Окисление показало, что действительно при получении бромида или же в процессе синтеза происходит следующая перегруппировка:



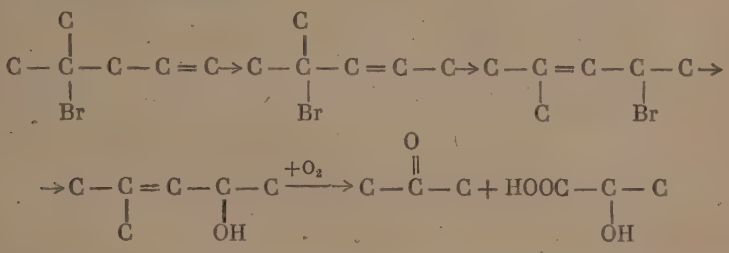
Метилпропилкетон, очевидно, получается по схеме:



Окисление 4-бром-4-метилпентена-1 показало, что этот третичный галогенид в малой степени изомеризован в β-галогенид, образование которого является следствием изомеризации аллильного радикала в пропенильный. Окисление проводилось 1%-ным раствором $KMnO_4$. Среди продуктов окисления найдены β-метил-β-бутиролактон, муравьиная кислота, ацетон и молочная кислота. Первые два продукта получаются при омылении и окислении неизомеризовавшегося продукта:



Ацетон и молочная кислота могли получиться только при окислении продукта γ-перегруппироки:



Ацетон мог бы получиться при окислении продукта отщепления HBr от бромида. Однако отщепления HBr в процессе окисления быть не могло, так как такое отщепление может происходить только при кипячении бромида в течение нескольких часов в сильно щелочной среде [10].

Малая изомеризация аллильного радикала в пропенильный в данном бромиде, очевидно, не возрастала и под действием на него гриньяровых реагентов, что и обусловило неспособность этого галогенида, в отличие от 4-бром-4-пропилгептадиена-1,6, вступать в реакцию Гриньяра — Вюрца.

Более высокая склонность к изомеризации под действием гриньяровых реагентов аллильных радикалов в пропенильные, наблюдающаяся с накоплением числа аллильных групп в галогенидах, показанная на примерах 4-бром-4-метилпентена-1 и 4-бром-4-пропилгептадиена-1,6, хорошо согласуется с ростом этого рода изомеризации при дегидратации спиртов и гликолей с аллильными радикалами. Как известно [11], при дегидратации диметилаллилкарбинола никогда не отмечалось изомеризации аллильного радикала в пропенильный, в то время как при дегидратации 1,1, 6, 6-тетрааллилгександиола [12] был получен 1, 1, 6, 6-тетрапропенилгександиен-1,5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие гриньярова реагента из бромгидрида диметилаллилкарбинола и бромистого метила. К 16 г активированного магния медленно добавлялся бромгидрин в количестве 120 г при 10°. В полученный комплекс пропускался бромистый метил. После обычной обработки и по удалении эфира было выделено небольшое количество (3,5 г) продукта, кипящего при 70—80°, который после гидрирования имел т. кип. 73—80°; n_D^{20} 1,3761;

d_4^{20} 0,6684. Из-за небольшого количества и присутствия флуоресцирующих примесей невозможно было подвергнуть продукт спектральному анализу. Но по указанным выше константам, вероятно, это — изогексан. В отогнанном этиловом эфире присутствовал изогексен, который был идентифицирован по получению дибромида с т. кип. 98—99°; n_D^{20} 1,5110; d_4^{20} 1,5500.

Найдено %: Br 66,09
$C_6H_{12}Br_2$. Вычислено %: Br 65,53

Опыт был повторен с тем различием, что вначале было получено магнийорганическое соединение из 24 г магния и бромистого метила и к полученному комплексу медленно добавлялся хлоргидрин диметилаллилкарбинола в количестве 70 г. После обычной обработки было получено 3 г продукта, который после гидрирования имел т. кип. 70—80°; d_4^{20} 0,6672; n_D^{20} 1,3765, т. е. тот же самый, что и в предыдущем опыте. 28 г (40%) исходного хлоргидрина вернулись не вошедшими в реакцию. Опыт был повторен с применением в качестве активатора реакции $HgCl_2$. К 74 г хлоргидрина диметилаллилкарбинола и 10 г $HgCl_2$ был прибавлен эфирный раствор CH_3MgBr. После обычной обработки был выделен исходный хлоргидрин в количестве 13,5 г и выпал кристаллический осадок, быстро темневший на воздухе, вероятно, ртутноорганическое соединение. Фракции, соответствующей 4,4-диметилпентену-1, не было обнаружено.

2. Взаимодействие CH_3MgBr и хлоргидрина диметилпропилкарбинола. Хлоргидрин диметилпропилкарбинола был получен из соответствующего спирта путем насыщения последнего HCl и имел т. кип. 110—112°; n_D^{20} 1,4105. К CH_3MgBr в эфирном растворе, полученному из 48 г магния, было прибавлено 131 г хлоргидрина диметилпропилкарбинола. После обычной обработки и удаления непредельных продуктов было получено 16 г продукта (15% выхода) с т. кип. 78—79°; n_D^{20} 1,3820; d_4^{20} 0,6730. Бромное число равно 0. Найдено MR_D 34,59; вычислено для C_7H_{16} MR_D 34,53. Спектральный анализ указал на присутствие лишь одного 2,2-диметилпентана.

Последний опыт был повторен с 105 г хлоргидрина диметилпропилкарбинола и 8 г $HgCl_2$. Получен тот же продукт, что и в предыдущем опыте: т. кип. 79—80°; n_D^{20} 1,3820; d_D^{20} 0,6727; бромное число равно 0. Выход 12%.

3. Взаимодействие CH_3MgBr и бромгидрина метилаллилкарбинола. Метилаллилкарбинол был получен в условиях, указанных в работе Штора [13], и имел т. кип. 115—117° (автор указывает т. кип. 115—116°). Бромгидрин спирта, полученный в условиях, указанных для бромгидрина диметилаллилкарбинола, имел т. кип. 111—112°; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 1,2417; найдено MR_D 32,8; вычислено для C_5H_9Br MR_D 32,6. Магнийорганический комплекс был получен из 24 г активированного магния и бромистого метила. К последнему медленно добавлялся бромгидрин метилаллилкарбинола в количестве 55 г. После прибавления всего количества смесь оставлялась на ночь и на следующий день нагревалась при температуре кипения эфира в течение 2 час. После обычной обработки был выделен исходный бромгидрин метилаллилкарбинола в количестве 45 г; фракции, соответствующей 4-метилпентену-1, не было обнаружено.

4. Взаимодействие $CH_2=CH-CH_2MgBr$ и бромгидрина метилаллилкарбинола. К $CH_2=CH-CH_2MgBr$, полученному из 60 г $CH_2=CH-CH_2Br$ и магния (последний был взят в трехкратном избытке; в реакцию вошло 11 г магния), был прибавлен бромгидрин метилаллилкарбинола в количестве 50 г. Смесь нагревалась в течение 80 час. при 30°. После обычной обработки остаток после удаления эфира был перегнан. Получен продукт с т. кип. 110—125°; n_D^{20} 1,4510; d_7^{20} 1,0653. Последний, повидимому, состоит главным образом из исходного бромида, но так как угле-

водород, могущий образоваться при этой реакции, 4-метилгептадиен-1,6, кипит в этом же пределе при 110,5—110,9°, то продукт обрабатывался раствором спиртовой щелочи для удаления исходного бромида. Весь остаток реагировал со спиртовой щелочью и углеводород 4-метилгептадиен-1,6 обнаружен не был.

5. Взаимодействие $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)MgBr$ и бромистого аллила. Магнийорганический комплекс был получен из 60 г бромгидринаметилпропилкарбинола и 16 г магния. К полученному магнийорганическому комплексу было добавлено 50 г бромистого аллила, смесь нагревалась 80 час. при 30°. После обычной обработки был получен продукт в количестве 3,7 г с т. кип. 110—113°; n_D^{20} 1,4150 и d_4^{20} 0,7296 и 30 г бромистого аллила (т. кип. 69—71°) вернулись не вступившими в реакцию. Так как полученный нами продукт обладал повышенным удельным весом по сравнению с удельным весом 4-метилгептена-1 (для последнего даны следующие константы: т. кип. 112,6—113°, d_4^{20} 0,7183; n_4^{20} 1,4099 [14]) и давал качественную реакцию на галоид, то он кипятился над натрием, после чего имел константы, сходные с константами 4-метилгептена-1, именно: т. кип. 112—113°; d_4^{20} 0,7191; n_D^{20} 1,4105; найдено MR_D 39,08; вычислено для C_8H_{16} MR_D 38,68; иодное число 221,2. Вычислено иодное число для C_8H_{16} 226,4.

6. Окисление бромгидрина диметилаллилкарбинола. Бромгидрин диметилаллилкарбинола был получен при действии эквивалентного количества PBr_3 на диметилаллилкарбинол в присутствии пиридина при 0°. Затем раствор нагревался в течение 3—4 час. Бромид отделялся, промывался водой и перегонялся: т. кип. 42—47° при 30 мм (120—125° при атмосферном давлении); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,2001; найдено MR_D 37,97; вычислено для $C_6H_{11}Br$ MR_D 37,21.

40 г бромгидрина было окислено 1%-ным раствором $KMnO_4$ при 0° [15]. На 40 г бромгидрина ушло 80 г $KMnO_4$. Полученный после окисления раствор перегонялся с водяным паром для выделения нейтральных продуктов. Водный погон концентрировался путем последовательных отгонок $^1/_3$ по объему ко взятому количеству дестиллатов. Последний дестиллат в количестве 50 мл насыщался поташом. Выделившийся слой отделялся и перегонялся; при разгонке получено:

Фр. I, т. кип. 58—60°
Фр. II, т. кип. 60—70°
Остаток с уд. весом > 1

Фракции (I) и (II), а также остаток обрабатывались 2,4-динитрофенилгидразином. Кристаллические осадки получены были во фракциях (I) и (II), остаток с 2,4-динитрофенилгидразином не реагировал. Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона фракции (I) 123—124°. Проба смешения с 2,4-динитрофенилгидразоном ацетона имела т. пл. 123,5—124,5°. Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона фракции (II) 120°.

По удалению нейтральных продуктов остаток после окисления бромгидрина диметилаллилкарбинола освобождался от осадка MnO_2, подкислялся и вновь перегонялся с водяным паром. Из летучих кислот обнаружена муравьиная кислота (1,176 г) с т. кип. 103—105°; n_D^{20} 1,3720. Эквивалент по NaOH — 88,7. Вычислено для HCOOH — 89,0. Муравьиная кислота идентифицирована также по образцу каломели.

Среди кислых продуктов обнаружено, кроме того, небольшое количество молочной кислоты по анализу серебряной соли и по иодоформенной реакции. Получена серебрянная соль, довольно хорошо растворимая в воде.

Найдено %: Ag 55,22
$C_3H_5O_3Ag$. Вычислено %: Ag 54,82

При действии едкого кали и иодистого калия выпадают желтые чешуйчатые кристаллы с характерным запахом иодоформа. При такой же температуре был окислен диметилаллилкарбинол 4%-ным раствором $KMnO_4$; ацетон не был обнаружен. β,β-диметилакриловая кислота (окисление которой приводит к ацетону) получается из $(CH_3)_2CBrCH_2COOH$ только при кипячении с фенолом или КОН [10].

Нелетучие кислоты. Остаток после удаления летучих кислот упаривался, обрабатывался 25—30% серной кислоты и затем большим количеством эфира. После удаления эфира получен продукт, который разогнан в вакууме, и были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 70—75° при 10 мм

Фр. II, т. кип. 75—78° при 10 мм; d_4^{20} 0,9973; n_D^{20} 1,4430

С 58,54%; Н 8,10%; эквивалент 109

Кроме того, получен кристаллический продукт с т. пл. 68—69°; С 59,9%; Н 7,95%. Проба смешения с диметилакриловой кислотой депрессии не дает.

Из фракции (I) получена серебряная соль: Ag 48,96%; вычислено для $C_5H_9O_3Ag$ Ag 48,0%.

Фракция (II) является смесью оксивальерьяновой кислоты с валеролактоном. Валеролактон и диметилакриловая кислота всегда образуются из соответствующей оксивалерьяновой кислоты при перегонке ее в вакууме.

7. Исследование продукта реакции бромгидрина диаллилпропилкарбинола с магнийбромпропилом. Бромгидрин получен насыщением сухим HBr карбинола при 80—90°. В реакцию взято 45 г бромгидрина, 10 г магния и 50 г бромистого пропила. Реакция проводилась приливанием смеси бромгидрина диаллилпропилкарбинола и бромистого пропила к магнию в эфире с последующим кипячением, как описано нами в предыдущем исследовании [9]. В результате реакции получено 6,2 г фракции с т. кип. 98—104° при 20 мм; n_D^{20} 1,4484, являющейся продуктом конденсации (17% от теории), тридекадиеном $C_{13}H_{24}$.

Было окислено 6 г тридекадиена 1%-ным раствором $KMnO_4$. Перекись марганца была отфильтрована; фильтрат сильно подкислен и прокипячен в течение нескольких часов для декарбоксилирования могущей образоваться β-кетокислоты. Затем раствор вновь подщелочен и подвергнут разгонке с водяным паром. Из отгона эфиром извлечены нейтральные продукты. Эфир отогнан и остаток почти целиком перегнался при 98—104° (главным образом 99—101°) в количестве 1,7 г. Это вещество оказалось метилпропилкетоном. Получен его 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 142°. Литературные данные: т. пл. 144° [16]. Проба смешения депрессии температуры плавления не дала.

Не перегнавшаяся с водяным паром часть фильтрата упаривалась и осторожно подкислялась разбавленной H_2SO_4. Всплывший кислотный слой отделялся, и водный слой несколько раз экстрагировался эфиром. Эфирный и кислотный слои смешивались и высушивались. Эфир отогнан и остаток разогнан. Получено 0,4 г фракции с т. кип. 99—103° и 2,3 г фракции с т. кип. 191—196° (главным образом 193—194°); n_D^{20} 1,4117. Первая фракция давала с раствором сулемы при нагревании осадок каломели и оказалась, таким образом, муравьиной кислотой. Вторая фракция соответствует α-метилвалерьяновой кислоте. Литературные данные: т. кип. 192—193,6°; n_D^{20} 1,4136 [17]. Получена ее серебряная соль. Анализ серебряной соли:

Найдено %: Ag 47,88

$C_6H_{11}O_2Ag$. Вычислено %: Ag 48,4

Получен амид кислоты, который плавится при 77°. По литературным данным [17]: т. пл. 78°. Других кислот не найдено. Таким образом, в реакцию вступает не 4-бром-4-пропилгептадиен-1,6, как можно было бы ожидать, а продукт перегруппировки 6-бром-4-пропилгептадиен-1,4. Пере-

группировка бромида могла происходить как при образовании бромида благодаря высокой температуре, так и в процессе синтеза Гриньяра—Вюрца.

8. Реакция между магнийбром-γ-бутенилом и хлоргидрином трибутилкарбинола. γ-Бромбутенил получен действием PBr_3 в пиридине на бутен-3-ол-1, как описано в работе Ювала [18]. Он имел. т. кип. 97—99°; d_4^{20} 1,3247; n_D^{20} 1,4638. Литературные данные: т. кип. 98,5—99° при 758 мм; d_4^{20} 1,3230; n_D^{20} 1,46215 [18].

Из 30г γ-бромбутенила и 5,3г магния в 60мл эфира получено магнийорганическое соединение. Затем эфир отогнан до 90° и при 70—80° было прилито по каплям 36г хлоргидрина трибутилкарбинола в течение 5 час. Смесь перемешивалась еще в течение 3 час. и оставлена на ночь. Затем разложена, как обычно, и высушена над Na_2SO_4. Эфир отогнан и остаток разогнан под вакуумом. Единственным продуктом реакции оказался продукт отщепления HBr от бромгидрина трибутилкарбинола—5-бутилнонен-4 с т. кип. 91—93° при 10 мм; n_D^{20} 1,4398. В тех же условиях из н. бромистого бутила и хлоргидрина трибутилкарбинола нами получен продукт конденсации — тетрабутилметан с выходом в 15%.

Анализ по спектрам комбинационного рассеяния света проводился М. И. Батуевым.

ВЫВОДЫ

1. На примере первичного, вторичного и третичного γ-галогенидов (4-бромбутена-1; 4-бромпентена-1 и 4-бром-4-метилпентена-1) показано, что эти галогениды не вступают в реакции Гриньяра—Вюрца, так как введение кратной связи в γ-положение, подобно введению ее в α-положение к галоиду, резко снижает реакционноспособность галогенидов по сравнению с реакционноспособностью соответственных предельных галоидалкилов в то время как введение ее в β-положение, наоборот, резко повышает реакционноспособность.

2. Установлено, что ранее наблюдавшаяся конденсация н. C_3H_7MgBr с третичным γ-галогенидом (4-бром-4-пропилгексадиеном-1,6) была обязана тому обстоятельству, что один аллильный радикал этого галогенида, как оказалось, изомеризовался в пропенильный, в результате чего происходила аллильная перегруппировка с образованием соответственного вторичного галогенида (6-бром-4-пропилгептадиена-1,4).

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
28.III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Крестинский, ЖРХО 52, 63, 75, 85 (1920).
2. P. K. Kogerman, J. Am. Chem. Soc. 52, 5060 (1930).
3. M. S. Kirrman, C. r. 184, 1178 (1927).
4. M. S. Karash a. F. Fuchs, J. Am. Chem. Soc. 65, 505 (1943).
5. Р. Я. Левина, ЖОХ 11, 411 (1941); 11, 523 (1941).
6. W. G. Joung a. I. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 66, 2131 (1944); 67, 319 (1945); 67, 871 (1945); 68, 1472 (1946).
7. H. Schinz, H. L. Simon, Helv. chim. Acta 28, 774 (1945).
8. G. Goethals, Bull. Soc. Chim. Belg. 46, 409 (1937).
9. А. Д. Петров и Е. А. Чернышев, ДАН 67, № 6, 1045 (1949).
10. K. Auwers, W. Mauss, Ber. 61, 2549 (1928).
11. Bacon, Farmer, J. Chem. Soc. 1065 (1937); Я. М. Слободин, ЖОХ 8, 241 (1938).
12. М. А. Чельцова и А. Д. Петров, ДАН 58, № 7 (1947).
13. L. Stohr, Ber. 72, 1138 (1939).
14. Р. Д. Оболенцев, Физические константы компонентов легких моторных топлив, стр. 126., Гостоптехиздат, 1943 г.
15. А. Широков, J. Pract. Chem. 23, 196 (1881).
16. Р. Шрайнер и Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, 259 стр. Ин. лит. 1950.
17. K. Levene H. Mikeska, J. Biol. Chem. 84, 571 (1929); K. Levene, R. Marker, там же 98, 1 (1932).
18. A. Juvala, Ber. 63, 1992 (1930).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. В. БОГДАНОВА

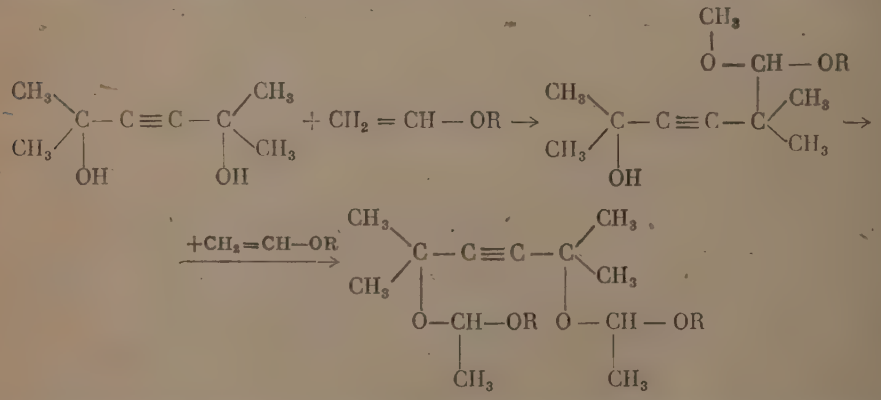
ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ГЛИКОЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 2. СИНТЕЗ МОНО- И ДИАЦЕТАЛЕЙ ТЕТРАМЕТИЛБУТИНДИОЛА

Настоящее сообщение является продолжением исследования ацетиленовых спиртов и гликолей, начатое на основе пропаргилового спирта, бутиндиола и виниловых эфиров и распространенное на тетраметилбутиндиол.

Тетраметилбутиндиол исследовался Залькиндом (1) в реакциях гидрирования с различными катализаторами и в реакциях присоединения по тройной связи фенола [2], метилового спирта и уксусной кислоты под влиянием HgO и BF_3 [3]. Продукты присоединения фенола и спирта после их дегидратации образуют циклические соединения фуранового ряда. Из реакций замещения водорода в гидроксильной группе тетраметилбутиндиола была изучена лишь реакция со спиртами, сопровождающаяся образованием простых эфиров тетраметилбутиндиола (4,5]. В связи с этим получение новых продуктов замещения тетраметилбутиндиола представляло интересную задачу.

Синтезированные моно- и диацетали тетраметилбутиндиола значительно расширяют наши представления о соединениях этого ряда, а изменение ацетиленового гликоля, с одной стороны, и применение различных виниловых эфиров, с другой стороны, дают возможность получать разнообразные продукты с широким диапазоном физических и химических свойств. Взаимодействия тетраметилбутиндиола с виниловыми эфирами протекают по схеме:



Образующиеся моно- и диацетали тетраметилбутиндиола представляют собой интересные объекты для изучения механизма распада продуктов этого ряда, происходящего под влиянием температуры и других факторов. В настоящем сообщении дается описание синтезов ацеталей тетраметилбутиндиола на основе виниловых эфиров каталитическим и термическим методами [6]. Реакции протекают гладко и сопровождаются хорошими выходами ацеталей. Экспериментально трудным для некоторых ацеталей оказался процесс выделения монозамещенных продуктов путем неоднократных разгонок в вакууме вследствие их малой устойчивости в этих

условиях. Этим объясняется тот факт, что моноэтиловый и монооктиловый ацетали тетраметилбунтиндиола не могли быть полностью освобождены от негидрирующихся примесей. На основании опытов было найдено, что как при каталитическом, так и при термическом методах получения ацеталей тетраметилбутиндиола можно получать как моно- и так и дизамещенные продукты. Для этого необходимо в процессе реакции соответствующим образом регулировать температуру, время реакции и количество катализатора. Даже при избытке винилового эфира реакцию можно прервать на стадии образования моноацеталя с хорошим выходом.

Строение ацеталей доказано гидролитическим распадом их. Ввиду различной скорости гидролиза исследуемых ацеталей и для получения лучших результатов методика гидролиза [6] соответственным образом видоизменялась (запаянные ампулы, температура, время, концентрация кислоты).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Исходные вещества. Тетраметилбутиндиол был получен Шихиевым по способу Фаворского [7] в видоизменении Бабаян [8] из ацетона и ацетилена и после перегонки имел следующие константы: т. кип. 121—123° при 7 мм и т. пл. 94,5—95,5°. Виниловые эфиры очищались по способу лаборатории виниловых соединений [9] и имели следующие константы:

Винилбутиловый эфир — т. кип. 93,5—94°; n_D^{20} 1,4020

Винилэтиловый эфир — т. кип. 36—36,5°; n_D^{20} 1,3775

Винилоктиловый эфир — т. кип. 59—60° при 10 мм; n_D^{20} 1,4275

Получение моно- и дибутиловых ацеталей тетраметилбутиндиола $(CH_3)_2—C(OH)—C{\equiv}C—C(CH_3)_2—OCH(CH_3)—OC_4H_9$ и $C_4H_9O—(CH_3)—HCO—(CH_3)_2C—C{\equiv}C—C(CH_3)_2—OCH(CH_3)—OC_4H_9$

1) В автоклаве. В автоклаве емкостью в 1 л загружено 35,5 г (0,25 мол.) кристаллического тетраметилбутиндиола и 50,0 г (0,5 мол.) винилбутилового эфира. Автоклав нагревали при вращении до 96—110° в течение 9 час. После охлаждения выгружено 83 г светлого жидкого продукта, подвергавшегося разгонке в вакууме; получено:

Фр. I, т. кип. до 76°	при 17 мм;	16,0 г
Фр. II, т. кип. 76—136°	при 14 мм;	22,2 г
Фр. III, т. кип. 136—164°	при 14 мм;	32,4 г
	Остаток	7,5 г

Фракция (I) представляла собой винилбутиловый эфир с т. кип. 93—94°; n_D^{20} 1,4020.

Из фракции (II) фильтрованием выделено 5,6 г кристаллического тетраметилбутиндиола с т. пл. 92—94°.

Из жидкой части фракций (II и III) выделено два продукта: первый продукт выделен в количестве 30 г и имел следующие константы: т. кип. 121—122° при 7 мм; n_D^{20} 1.4440; d_4^{20} 0,9175; найдено MR_D 69,93; вычислено для $C_{14}H_{26}O_3$ MR_D 69,60.

Найдено %: C 69,73; 69,51; H 10,77, 10,90;
$C_{14}H_{26}O_3$. Вычислено %: C 69,40; H 10,82
Найдено M: 249,8; 247,3 (криоскопически в бензоле)
$C_{14}H_{26}O_3$. Вычислено M: 242,35

Гидролиз и определение ацеталя **

Найдено % ацеталя: 96,68; 96,23

* В проведении опытов принимала участие старший лаборант М. С. Егорова.

** Гидролиз ацеталей производился нагреванием навески с 25 мл 0,5 N H_2SO_4 в запаянных ампулах.

Выделенный продукт является монобутиловым ацеталем тетраметилбутилдиола; выход его 58,8% от теории.

Второй продукт выделен в количестве 12 г и имел следующие константы: т. кип. 146—147° при 8 мм; n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,9150; найдено MR_D 98,26; Вычислено для $C_{20}H_{38}O_4$ MR_D 99,06.

Найдено %: C 70,25; 70,37; H 11,28; 11,19
$C_{20}H_{38}O_4$. Вычислено %: C 70,13; H 11.18

Гидролиз и определение ацеталя

Найдено % эфира: 96,25; 96,54

Выделенный продукт является дибутиловым ацеталем тетраметилбутиндиола, выход его в этом опыте 16,6% от теории.

2) Каталитически. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещался раствор 35,5 г (0,25 мол.) тетраметилбутиндиола в 50 г диоксана. При перемешивании в течение часа было добавлено по каплям 50 г (0,5 мол.) винилбутилового эфира и 3 капли концентрированной соляной кислоты. Температура при этом поддерживалась в пределах 53—56. Затем смесь нагревалась до 65—70° в течение 3,5 час., после чего она обрабатывалась и сушилась над поташом. После фильтрования было отогнано 56,3 г диоксана с примесью винилбутилового эфира; остаток перегонялся в вакууме.

Фр. I, т. кип. 73—132° при 8 мм;	41 г
Фр. II; т. кип. 132—154° при 8 мм;	16,3 г
Остаток	7,6 г

В охлаждаемом змеевиковом приемнике собрано 10 г винилбутилового эфира. Из фракции (I) фильтрованием выделен 1 г тетраметилбутиндиола.

Из жидкой части фракций (I и II) выделены моно- и дибутиловый ацетали тетраметилбутиндиола. Константы выделенных ацеталей: монобутилового ацеталя тетраметилбутиндиола: т. кип. 122—123° при 7 мм; n_D^{20} 1,4438; d_4^{20} 0,9170; выход 50 г, или 84,9% от теории; дибутилового ацеталя тетраметилбутиндиола: т. кип. 147—148° при 7 мм; n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,9156; выход 2,4% от теории.

3) Дибутиловый ацеталь тетраметилбутиндиола был получен каталитически с выходом 66% от теории из тех же количеств исходных веществ и в тех же условиях, что и в предыдущем опыте, но время нагревания было увеличено до 8 час. Константы выделенного диацеталя: т. кип. 143—144° при 4 мм; n_D^{20} 1,4375; d_4^{20} 0,9146.

Синтез моно- и диоктиловых ацеталей тетраметилбутиндиола $(CH_3)_2-C(OH)-C\equiv C-C(CH_3)_2-OCH(CH_3)-O(CH_2)_7CH_3$ и $CH_3(CH_2)_7O-(CH_3)CHO-(CH_3)_2C-C\equiv C-C(CH_3)_2-OCH(CH_3)-O(CH_2)_7CH_3$

К раствору 18,5 г тетраметилбутиндиола в 25 г диоксана в присутствии 4 капель соляной кислоты, по каплям, прибавлено 42 г винилоктилового эфира с последующим нагреванием до 75—80° в течение 6 час. После обработки реакционной массы поташом ее перегоняли в вакууме. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 25—124° при 36 мм;	28,7 г.
Фр. II, т. кип. 124—153° при 11 мм;	3,5 г.
Фр. III, т. кип. 153—183° при 11—3 мм;	32,8 г.
Фр IV, т. кип. 183—187° при 3 мм;	18,0 г.
Остаток	3,4 г.

Фракция (I) представляла собой диоксан с т. кип. 101—101,5°; т. пл. 10°. Из фракции (II) было выделено 1,0 г тетраметилбутиндиола с т. пл.

93—94° (кристаллы из этилового спирта). Из фракции (III) после двухкратной перегонки выделено 21,5 г жидкого продукта со следующими константами: т. кип. 138—138,2° при 3 мм; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,8713; найдено MR_D 90,64; вычислено для $C_{18}H_{34}O_3$ $\equiv$ MR_D 88,07.

Найдено *M*: 282,2; 287,4 (криоскопически в бензоле)
$C_{18}H_{34}O_3$. Вычислено *M*: 298,45

Гидролиз и определение ацеталя

Найдено % ацеталя: 92,38

Выделенная фракция состоит на 92,38% из монооктилового ацеталя тетраметилбутиндиола; выход ее составляет 62,0% от теории.

Из фракции (IV) выделено 16 г продукта со следующими константами: т. кип. 184—186° при 1 мм; n_D^{20} 1,4460; d_4^{20} 0,8905; найдено MR_D 136,2; вычислено для $C_{28}H_{54}O_4$ $\equiv$ MR_D 136,01.

Найдено %: C 74,02; 73,80; H 11,62; 11,90
$C_{28}H_{54}O_3$. Вычислено %: C 73,96; H 11,97
Найдено: *M*: 450,0; 436,2 (криоскопически в бензоле)
$C_{28}H_{54}O_4$. Вычислено *M*: 454,71

Гидролиз и определение ацеталя

Найдено % ацеталя: 94,91; 95,14

Выделенный продукт является диоктиловым ацеталем тетраметилбутиндиола. Выход его 30,3% от теории.

Синтез диэтилового ацеталя тетраметилбутиндиола

$C_2H_5O-(CH_3)HCO(CH_3)_2C-C\equiv C-C(CH_3)_2-OCH(CH_3)-OC_2H_5$

В условиях, описанных выше, к раствору 35,5 г (0,25 мол.) тетраметилбутиндиола в 50 г диоксана в присутствии 4 капель соляной кислоты при 43—45° было прибавлено 36,0 г (0,5 мол.) винилэтилового эфира. После нагревания смеси до 65—70° в течение 5 час. от нее был отогнан диоксан, а остаток подвергался разгонке в вакууме:

Фр. I, т. кип. 110—120° при 9 мм;	11,5 г
Фр. II, т. кип. 120—132° при 9 мм;	44,5 г
Остаток	10,0 г

После двухкратной разгонки из фракций (I и II) было выделено 40,0 г продукта со следующими константами: т. кип. 103,5—105° при 2 мм; n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 0,9125; найдено MR_D 81,41; вычислено для $C_{16}H_{30}O_4$ $\equiv$ MR_D 80,6.

Найдено %: C 67,44; 67,54, H 10,49; 10,36
$C_{16}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 67,11; H 10,56
Найдено *M*: 280,8; 256,0 (криоскопически в бензоле)
$C_{16}H_{30}O_4$. Вычислено *M*: 286,4

Гидролиз и определение ацеталя

Найдено % ацеталя: 93,28; 94,37

Выделенный продукт является диэтиловым ацеталем тетраметилбутиндиола. Выход его 56,0% от теории.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие тетраметилбутиндиола с винилэтиловым, -бутиловым и -октиловым эфирами, сопровождающееся образованием моно- и диацеталей татраметилбутиндиола. Выход ацеталей достигает 85% от теории.

2. Выделены и охарактеризованы пять ацеталей тетраметилбутиндиола, не описанных в литературе; строение их доказано гидролизом.

3. Показано, что образование диацеталей татраметилбутиндиола протекает через стадию образования моноацеталей, выход которых зависит от количества исходных виниловых эфиров и времени реакции.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
20.XI.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Залькинд и А. В. Пищиков, ЖРХО 45, 1875 (1913); 46, 1527 (1914); 48, 1830 (1916); ЖОХ 3, 91 (1933).
2. Ю. С. Залькинд и О. Ф. Моисеева, ЖОХ 20, 888 (1950).
3. J. F. Froming a. G. F. Nennion, J. Am. Chem. Soc. 62, 653 (1940).
4. G. Dupont, C. r. 152, 197 (1911).
5. Ю. С. Залькинд и Л. П. Чогогидзе-Чантуришвили, ЖОХ 20, 719 (1950).
6. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 937 (1946); 18, 451 (1948); 18, 1996 (1948).
7. А. Е. Фаворский и М. Скосаревский, ЖРФХО 37, 643 (1900).
8. А. Бабаян, Б. Акопян и Р. Гули-Кевкьян, ЖОХ 9, 163 (1939); 10, 1177 (1940).
9. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1130 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Б. И. МИХАНТЬЕВ, Н. Н. ОВЧИННИКОВА

КОСВЕННОЕ ВИНИЛИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

Прямое винилирование ацетиленом первичных и вторичных жирных спиртов C_1—C_5 протекает гладко при температуре 140—160° в присутствии КОН и приводит к образованию соответствующих эфиров с выходом до 95% от теории [1]. Третичные спирты, а также спирты с этиленовой и ацетиленовой связью в тех же условиях с ацетиленом не реагируют. Винилирование третичных и в особенности непредельных жирных спиртов представляет теоретический и практический интерес.

Предлагаемая методика косвенного винилирования третичных и этиленовых спиртов жирного ряда непосредственно связана с исследованиями Шостаковского [2] и сотрудников лаборатории виниловых соединений, которые показали, что спирты или алкоголяты или щелочные растворы спиртов способны реагировать с винилфениловым или α- галоидэтилфениловым эфирами. При этом образуются смешанные алкилфениловые ацетали по схеме:

$$AlkOH + HC\equiv CH + HOC_6H_5 \xrightarrow[\text{катализатор}]{\text{кисл.}} CH_3CH\begin{matrix}OAlk\\ \diagdown\\ OC_6H_5\end{matrix}$$

$$AlkONa + CH_3CHHalOC_6H_5 \rightarrow CH_3CH\begin{matrix}OAlk\\ \diagdown\\ OC_6H_5\end{matrix} + NaHal$$

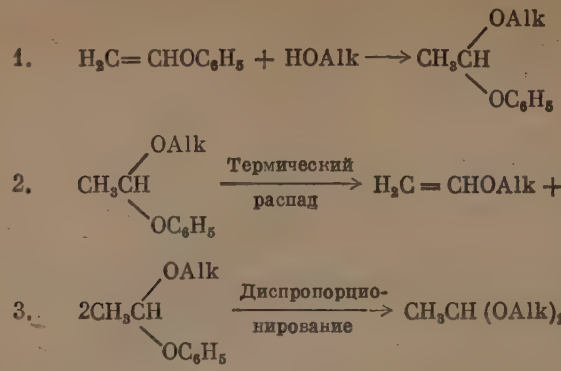
Одновременно показано [2] получение винилалкиловых эфиров при термическом распеде алкилфениловых ацеталей. Распад алкилариловых ацеталей протекает по уравнению:

$$CH_3CH\begin{matrix}OAlk\\ \diagdown\\ OC_6H_5\end{matrix} \longrightarrow H_2C=CHOAlk + C_6H_5OH.$$

Последняя реакция подтверждается и исследованиями других авторов [3] приписывающих распад ацеталей катализирующему действию минеральных кислот или их солей, а также сульфаниловой кислоте или анилсульфату. При этом простые виниловые эфиры получаются с выходом 50—74% от теории.

Исходными веществами для нашей работы являются винилфениловый эфир, вторичный, третичный бутиловые и аллиловый спирты, из которых по измененной методике были синтезированы соответствующие смешанные ацетали. Нагревание алкилариловых ацеталей на электрической воздушной бане во всех случаях приводило к распаду ацеталей на виниловый эфир исходного спирта и фенол. Вакуумная перегонка смешанных ацеталей при остаточном давлении 25—35 мм сопровождалась выделением алкилвинилового эфира, а также диалкилового ацеталя, дифенилацеталя и фенола. В результате перегонки ацеталей при 3—5 мм получены только про-

дукты диспроспорционирования. Описанные превращения наглядно можно изобразить схемами:



где Alk — вторичный или третичный бутиловый или аллиловый спирты.

Приведенные схемы показывают, что алкилариловые ацетали являются исходными соединениями для получения не только соответствующих симметричных ацеталей [4—5], но и виниловых эфиров вторичных и третичных алкоголей или непредельных спиртов.

Ацеталеобразование проводилось при температуре на 2—3° ниже точки кипения соответствующего винилалкилового эфира, что давало наибольший выход смешанного ацеталя (25—32% от теории). В итоге косвенного винилирования получаются винилалкиловые эфиры с выходом до 77% от теории. Сущность косвенного винилирования сводится

Таблица 1

Характеристика исходных веществ

Соединение	Т. кип. в °С/760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Примечание
Вторичный бутиловый спирт CH_3CH_2CHOH (с CH_3)	97—98	1,3952	0,8075	
Третичный бутиловый спирт $(CH_3)_3COH$	82,5	—	—	Т. пл. 25,3° n_D^{30} 1,3824 d_4^{30} 0,7775
Аллиловый спирт $CH_2=CHCH_2OH$	96—97	1,4132	0,8550	
Винилфениловый эфир $CH_2=CHOC_6H_5$	155—156	1,5224	0,9768	
α-Хлорэтилфениловый эфир $CH_3CHClOC_6H_5$		1,5225	1,1150	Т. кип. 93—94/22 мм

к переэтерификации виниларилового эфиров радикалами жирных спиртов по схеме:

$$H_2C=CHOC_6H_5 + HOAlk \rightarrow H_2C=CHOAlk + C_6H_5OH,$$

что особенно важно для непредельных спиртов, прямое винилирование которых еще не разработано.

В целях повышения выхода алкиларилового ацеталей нами проведены синтезы последних, исходя из доступного α-хлорэтилфенилового эфира [6] и алкоголятов соответствующих спиртов. Эта реакция протекает по уравнению:

$$CH_3CHClOC_6H_5 + NaOAlk \rightarrow CH_3CH(OAlk)(OC_6H_5) + NaCl.$$

При вакуумной разгонке реакционной смеси выделено до 40% алкиларилового ацеталей. Дальнейшие превращения этих ацеталей соответствуют вышеописанному, т. е. смешанные ацетали расщепляются на винилалкиловый эфир и фенол и диспропорционируют с образованием симметричных ацеталей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алкиларилового ацеталей проводился в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Температура реакции регулировалась водяной баней. Ниже приводим примеры синтеза. Константы исходных веществ даны в табл. 1.

Третичнобутилфениловый ацеталь. 37 г (0,5 г мол.) третичнобутилового спирта и 60 г (0,5 г-мол.) винилфенилового эфира загружались в реакционную колбу. При 30° в колбу вносился катализатор P_2O_5 (концентрированная H_2SO_4, HCl) в количестве 0,2 г. Реакционная смесь за 30 мин. саморазогревалась до 75—80° и слегка желтела. После падения температуры внутри реакционной колбы до комнатной реакционная смесь обрабатывалась поташом и металлическим натрием, а затем подвергалась вакуумной разгонке. Повторные перегонки выделенных фракций давали химически индивидуальные вещества. В расчете на исходные компоненты было получено:

Третичнобутилфенилового ацеталя	26,2 г, или 27% от теории
Дитретичнобутилового ацеталя	12,2 г, или 28% от теории
Дифенилацеталя	13,4 г, или 25% от теории

Гидролиз и определение процента третичнобутилфенилацеталя*

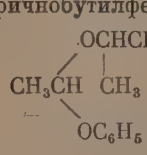
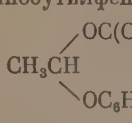
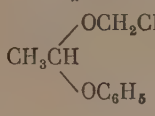
На 25 мл бисульфита израсходовано 30,9 мл 0,1 н.J_2
Найдено % ацеталя: 95,55; 96,11

Полученный и охарактеризованный третичнобутилфениловый ацеталь (табл. 2) в количестве 25 г загружался в коблу Фаворского, соединенную с прямым холодильником и снабженную термометром, и нагревался на электрической воздушной бане. При температуре бани 140—150° и атмосферном давлении ацеталь расщеплялся на винилалкиловый эфир и фенол. Эфира получено 9,63 г, что соответствует 75% от теории. Из осмоленного остатка выделено 6 г фенола.

Аллилфенилацеталь. В прибор, описанный выше, загружалось 40 г (0,5 г-мол) натриевого производного аллилового спитра и каплями за один час приливалось эквимолекулярное количество (78,3 г) α-хлорэтил-

* Гидролиз ацеталей производился нагреванием навески с 25 мл 0,5 н.H_2SO_4 в запаянных ампулах.

Характеристика полу

Соединение	Выход *** в %	Т. кип. в °С	Давление в мм рт. ст.
Вторичнобутилфенилацеталь * 	32—40	57—60	5
Дивторичнобутилацеталь $CH_3CH(OCHCH_2CH_3)_2$ CH_3	27—35	73—74	25
Третичнобутилфенилацеталь * 	27—36	53—55	5
Дитретичнобутилацеталь $CH_3CH[OC(CH_3)_3]_2$	28—31	63—64	13
Аллилфенилацеталь * 	25—30	65—67	8
Диаллилацеталь $CH_3CH(OCH_2CH=CH_2)_2$	22—26	147—149	760
Дифенилацеталь ** $CH_3CH(OC_6H_5)_2$	25—23	144—146	35

* Описаны впервые.

** Дифенилацеталь получен диспропорционированием всех трех алкиларило ченному из аллилфенилацеталя.

*** В графе «Выход в %» первые две цифры показывают выход продуктов, ние соответствуют ацеталям, полученным из хлорэфира и алкоголятов.

фенилового эфира. Саморазогревание достигало до 62°, и реакционная смесь при этом темнела. Затем твердые и вязкие продукты отфильтровывались и не исследовались, а фильтрат продвергался вакуумной разгонке при 3 мм. В результате трехкратной перегонки выделено:

Аллилфенилового ацеталя 27 г, или 30% от теории
Диаллилацеталя 9,2 г, или 26% » »
Дифенилацеталя 12,3 г, или 23% » »

Таблица 2

ченных ацеталей

d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено, вычислено	M найдено, вычислено	% C найдено, вычислено	% H найдено, вычислено
0,9552	1,4786	57,308 57,481	193,02 194,264	74,02 74,19	9,36 9,34
0,8231	1,4048	51,548 51,886	173,18 174,276	68,94 68,91	12,68 12,72
0,9560	1,4790	57,839 57,481	195,00 194,264	74,28 74,19	9,17 9,34
0,8246	1,4054	51,085 51,886	174,30 174,276	68,74 68,91	12,85 12,72
0,9613	1,4908	51,547 52,356	178,35 178,222	74,14 74,13	7,82 7,92
0,8482	1,4208	42,138 41,636	141,98 142,192	67,58 67,57	9,76 9,92
1,0805	1,5542	64,009 63,076	216,03 214,252	78,44 78,48	6,87 6,59

вых ацеталей. В табл. 2 приводятся данные, отвечающие дифенилацеталю, полу-полученных на основе взаимодействия спиртов с винилфениловым эфиром, ниж-

Гидролиз и определение процента аллилфенилацеталя

На 25 мл бисульфита израсходовано 31,2 мл 0,1 н. J_2

Найдено % ацеталя: 95,97; 98,27

Разложением 27 г аллифенилацеталя получено 9,81 г винилаллилового эфира, что соответствует 77% от теории. Все полученные соединения охарактеризованы микроанализом и по физическим константам (табл. 2 и

3); последние весьма близки к данным, приведенным в литературе [7]. Строение впервые синтезированных трех алкилариловых ацеталей дополнительно доказано гидролизом

Таблица 3

Характеристика полученных винилалкиловых эфиров

Соединение	Выход в %	Т. кип. в °С/760 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено, вычислено	M найдено, вычислено	% C найдено, вычислено	% H найдено, вычислено
Винилвторичнобутиловый эфир $H_2C=CHOCHCH_2CH_3$ (CH$_3$)	75,8	81—81,5	0,7720	1,3970	31,397 31,204	100,65 100,156	72,01 71,95	12,03 12,08
Винилтретичнобутиловый эфир $H_2C=CHOC(CH_3)_3$	75,0	75—75,3	0,7726	1,3978	31,308 31,204	100,27 100,156	71,85 71,95	12,41 12,08
Винилаллиловый эфир $H_2C=CHOCH_2CH=CH_2$	77,0	66—66,7	0,7900	1,4062	26,219 26,079	84,29 84,124	71,53 71,39	9,44 9,59

Сравнивая оба метода получения алкилариловых ацеталей, а именно взаимодействие спиртов с винилфениловым эфиром и взаимодействие алкоголятов с α -хлорэтилфениловым эфиром, необходимо отметить, что выход ацеталей при втором методе несколько выше (36% вместо 27 — для третичнобутилфенилового ацеталя).

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика косвенного винилирования третичных и непредельных спиртов жирного ряда.

2. Впервые синтезированы и описаны вторичнобутилфенил-,третичнобутилфенил- и аллилфенилацетали.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
25.XII. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1—2, 1 (1943).
2. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 20, 4, 608 (1950).
3. А. Е. Арбузов, ЖРХО 40, 631 (1908); 41, 294 (1909); ЖРХО 54, 462 (1923); А. Е. Чичибабин, ЖРХО 41, 295 (1909); И. И. Остромысленский, ЖРХО 47, 1494 (1915).
4. М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 6, 937 (1945); 18, 3, 451 (1948).
5. J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, Acetilene and carbon monoxide chemistry, N. Y. USA (1949).
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ 20, 7, 1325 (1950).
7. H. D. Hinton, J. A. Nicuwland, J. Am. Chem. Soc. 52, 2892 (1930).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

К. Т. ПОРОШИН

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ «БИУРЕТОВЫЕ» КОМПЛЕКСЫ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ БЕЛКА

Изучение процессов и продуктов деструкции белка привлекает все большее внимание исследователей. Наиболее значительными в этой области среди работ многих авторов оказались исследования Зелинского и Садикова [1], Перова [2], Резниченко [3], Благовещенского [4] и др. Вопросами деструкции природных и синтетических высокополимерных соединений, помимо белка, занимались Коршак с сотрудниками [5] (полиамиды и полиэфиры); Иванов, Каверзнева и Голова [6] (целлюлоза); Кнунянц, Роговин [7] (поликапролактам).

Из многих методов, возможных для исследования процессов и продуктов деструкции белка, может оказать значительную помощь изучение металлоорганических «биуретовых» комплексов. Исследования Гаврилова с сотрудниками и наши [8] в этой области открыли перспективы для изучения структуры белковой макромолекулы. В настоящем исследовании мы остановились на спектрофотометрическом изучении растворов медных «биуретовых» комплексов продуктов деструкции белка. В качестве объектов исследования были взяты пептоны («Витте», «Фармакон» и «Зигфридовский»), гидролизаты-пептоны, полученные из легумина и глицинина, а также из двух препаратов белка, выделенных по типу «протокислот».

Для получения гидролизатов пептонов как из белков типа протокислот, так и из легумина и глицинина проводился гидролиз этих препаратов 0,1%-ной соляной кислотой по методу, применявшемуся ранее автором [9]. В качестве исходных белков — протокислот — применялись препараты, достаточно подробно изученные со стороны химических и физико-химических свойств [10]. Методика приготовления растворов медных «биуретовых» комплексов продуктов деструкции белка заключалась в следующем. К навеске препарата в 100 мг пептона или соответствующего гидролизата-пептона прибавлялся 3%-ный едкий натр. После полного растворения препарата объем доводился до 100 мл. К щелочному раствору белка прибавлялась 0,25 *М* уксуснокислая медь до появления неисчезающих хлопьев гидрата окиси меди. Через один-два часа осадок гидрата окиси меди отцентрифугировался и окрашенный раствор медного «биуретового» комплекса подвергался спектрофотометрическому исследова-

Таблица 1

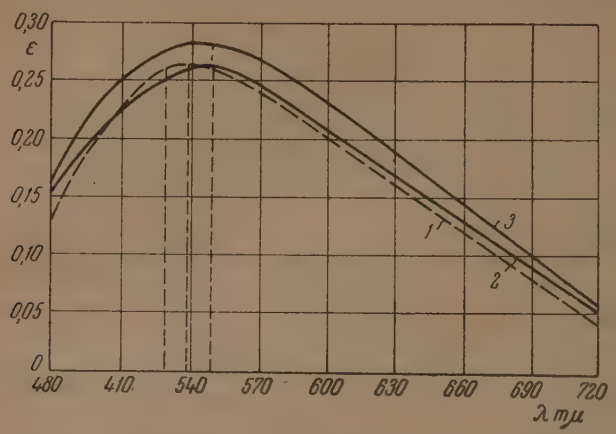
Значение величины поглощения света ε для растворов медных «биуретовых» комплексов пептонов

Длина волны в mμ	Пептон по Зигфриду	Пептон «Фармакон»	Пептон «Витте»
480	0,1275	0,1509	0,1567
505	0,2107	0,2109	0,2404
530	**0,2612**	0,2492	0,2712
540	0,2595	0,2550	**0,2793**
550	0,2580	**0,2603**	0,2775
560	0,2469	0,2534	0,2705
580	0,2337	0,2314	0,2527
610	0,1339	0,1915	0,2135
630	0,1597	0,1634	0,1877
690	0,0987	0,0887	0,0987
730	0,0414	0,0503	0,0594

нию на спектрофотометре Кениг-Мартенса. Результаты наблюдения над медными «биуретовыми» комплексами пептонов приведены в табл. 1.

Спектрофотометрические кривые поглощения света растворами этих комплексов показаны на фиг. 1.

Анализируя данные, приведенные в табл. 1, и кривые фиг. 1, можно сделать заключение, что исследуемые пептоны имеют неодинаковые ма-



Фиг. 1. Спектрофотометрические кривые медных «биуретовых» комплексов: *1* — пептон по Зигфриду; *2* — пептон «Фармакон»; *3* — пептон «Витте»

ксимумы поглощения. Характер кривых спектров поглощения также различен. Зигфридовский пептон имеет максимум поглощения на длине волны 530 mμ, пептон «Витте» — при 540 mμ, а пептон «фармакон» — при 550 mμ. Кроме того пептон «Витте» имеет отличную от двух других пептонов величину интенсивности. Данные спектрофотометрических наблюдений указывают на различное строение трех изучаемых пептонов.

Результаты спектрофотометрического исследования растворов медных «биуретовых» комплексов гидролизатов-пептонов сведены в табл. 2.

Таблица 2

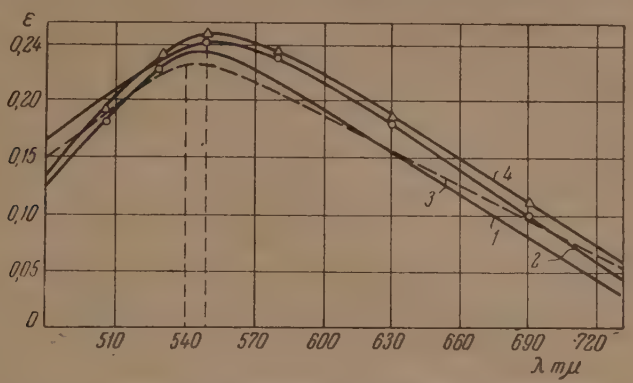
Значение ε для растворов «биуретового» медного комплекса гидролизатов-пептонов белков

Длина волны в mμ	Гидролизат казеиновой кислоты	Гидролизат белка гороха (протокислоты)	Гидролизат легумина	Гидролизат глицинина
480	0,1283	0,1378	0,1517	0,1648
505	0,1797	0,1908	0,1830	0,2004
530	0,2285	0,2396	0,2205	0,2302
540	0,2417	0,2497	**0,2300**	0,2372
550	**0,2503**	**0,2572**	0,2282	**0,2408**
560	0,2473	0,2538	0,2204	0,2330
580	0,2331	0,2409	0,2033	0,2129
610	0,2048	0,2112	0,1725	0,1738
630	0,1787	0,1870	0,1527	0,1507
690	0,0994	0,1102	0,0978	0,0905
730	0,0457	0,0608	0,0560	0,0312

Спектрофотометрические кривые растворов этих комплексов даны на фиг. 2.

Из фиг. 2 видно, что гидролизаты-пептоны белков протокислот образуют медные «биуретовые» комплексы, растворы которых дают похожие

по своей форме спектрофотометрические кривые. Эти гидролизаты-пептоны дают медные «биуретовые» комплексы с максимумом поглощения на длине волны в 550 mμ. При этом наблюдается и небольшое различие в интенсивности поглощения света. Так, наибольшая разница в интенсивности поглощения на длинах волны 505—530 mμ достигает лишь величины 0,0111.



Фиг. 2. Спектрофотометрические кривые медных «биуретовых» комплексов: *1* — гидролизат-пептон глицинина; *2* — гидролизат-пептон казеиновой кислоты; *3* — гидролизат-пептон легумина; *4* — гидролизат-пептон белка семян гороха

Несколько иная картина наблюдается у гидролизатов-пептонов, полученных из легумина и глицинина, Растворы «биуретовых» комплексов легумина имеют максимум поглощения на длине волны 540 mμ, в то время как у глицинина этот максимум соответствует 550 mμ. Формы спектрофотометрических кривых для этих двух белков также отличны. При некоторых длинах волн наблюдается разница в интенсивности поглощения из белков-протокислот. Очевидно, гидролизаты-пептоны из белков-протокислот более однородны, чем гидролизаты-пептоны из легумина и глицинина.

Наши наблюдения показали, что при различных видах первичной деструкции белка — каталитическом (фермент-пепсин) и кислотном (0,1%-ная HCl, 2%-ная H_2SO_4) — образуются соединения, дающие красные комплексы с максимумом поглощения света при длине волны 505 mμ, так как возникают соединения, обладающие более длинной полиамидной (полипептидной) цепью, чем существующие до гидролиза трипептидные. В связи с этим наблюдается сдвиг максимума поглощения в сторону коротких волн. Так, например, если раствор медного «биуретового» комплекса казеиновой кислоты до гидролиза имел максимум поглощения на длине волны 560 mμ, то после некоторого времени деструкции этот максимум перемещается на длину волны, равную 550 mμ. Количество пептидов в продуктах первичной деструкции можно определить при помощи разработанного нами [8] метода дифференцированной спектрофотометрии. Это может быть количе-

Таблица 3

Количество меди в миллиграммах, необходимое для образования «красного» комплекса казеиновой кислоты и ее гидролизатов

Препарат	Количество меди на 1 г препарата в мг
1. Казеиновая кислота	9,2
2. Гидролизат после действия фермента (пепсин) на казеиновую кислоту	18,8
3. Гидролизат после открытого гидролиза казеиновой кислоты 0,1 HCl	39,2
4. Гидролизат после открытого гидролиза казеиновой кислоты 2% H_2SO_4	56,7

ственно выражено в миллиграммах меди, необходимой для связывания в красный «биуретовый» комплекс. Цифры табл. 3 характеризуют изменение при различных видах деструкции белка.

Как было показано ранее [10], основная масса в макромолекуле белка представлена трипептидами, количество которых составляет свыше 92%. При начальной деструкции белка количество пептидов, дающее с медью красные «биуретовые» комплексы, увеличивается. Это явление нельзя объяснить строением белковой макромолекулы, имеющей только пептидное строение.

ВЫВОДЫ

1. Получены медные «биуретовые» комплексы продуктов первичной деструкции ряда белков, и кривые спектров поглощения растворами этих комплексов.

2. Установлено, что белки, полученные по типу «протокислот», образуют медные «биуретовые» комплексы с одинаковыми максимумами поглощения света и равной интенсивностью.

3. В начальный период первичной деструкции белка образуются соединения — полипептиды (полиамиды), дающие с медью красные «биуретовые» комплексы.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
19. V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский и В. С. Садиков, Biochem. Z. **136**, 211 (1923); **137**, 297 (1923); **137**, 401 (1923); **138**, 156 (1923).
2. С. С. Перов, Труды лаборатории по изучению белка, ВАСХНИЛ, вып. 1—8 (1940—1941); Труды лабоатории по изучению белка, вып. 1 и 2, Изд. АН СССР, 1940—1941 гг.
3. М. С. Резниченко и М. Е. Ситникова, Биохимия **3**, 102 (1938).
4. А. В. Благовещенский, Сб. «Ферменты», Изд. АН СССР, 1940.
5. В. В. Коршак и В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН 379 (1940).
6. В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН № 6 609 (1945); В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН №1, 51 (1950); В. И. Иванов и О. П. Голова, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 385 (1945); В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 492 (1945).
7. И. Л. Кнунянц, З. А. Роговин, Ю. Ромашевская, Э. Хаит, ЖОХ 17, 9, 987 (1947).
8. Н. И. Гаврилов, А. А. Порадашвили и А. И. Говоров, Биохимия 4, 35 (1939); Н. И. Гаврилов, М. И. Плехан и Н. А. Поддубная, Изв. АН СССР, ОХН, 127 (1941); М. И. Плехан и Н. И. Гаврилов, ЖОХ 18, 1843) (1948); М. И. Плехан, ЖОХ 21, 312, 316, 574, 579 (1951); К. Т. Порошин, В сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», стр. 193 (1949); в сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», стр. 116 (1952).
9. К. Т. Порошин, Труды лаборатории по изучению белка, вып. 1 и 2, Изд. АН СССР, 1940—1941 гг.
10. К. Т. Порошин, Изв. АН СССР, ОХН № 5, 972 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 52. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭФИРА МЕЖДУ СОБОЙ

Наличие обменных реакций в процессе поликонденсации является наиболее характерной особенностью реакций этого типа [1]. Закономерности обменной реакции сложноэфирных связей были изучены нами на примере взаимодействия низкомолекулярных эфиров с кислотами, спиртами и другими эфирами [2, 3, 4, 5]. Наличие обменной реакции между полиэфиром и низкомолекулярным спиртом, приводящей к деструкции полиэфира, было показано нами на примере взаимодействия полигексаметиленсебацината с цетиловым спиртом [6]. Способность полиэфиров к подобной реакции алкоголиза ранее была показана Флори, который, однако, не относил ее к числу деструктивных реакций [7]. Способность полиэфиров реагировать с дикарбоновыми кислотами и гликолями, в результате чего происходит их деструкция, была показана впервые одним из нас совместно с Голубевым [8]. Подобные же деструктивные реакции полиамидов под влиянием дикарбоновых кислот или диаминов были обнаружены давно одним из нас совместно с Рафиковым [9] и Замятиной [10].

Однако во всех этих случаях речь шла о взаимодействии молекул полиэфиров или полиамидов с низкомолекулярными веществами, такими, как монокарбоновые или дикарбоновые кислоты, гликоли, спирты, диамины и т. п. соединения, которые присутствуют, как это показано нами при исследовании кинетики реакции гексаметиленгликоля с себациновой кислотой [11], только на первых этапах поликонденсации, т. е. в то время, когда образующиеся продукты поликонденсации имеют еще небольшой молекулярный вес. С течением процесса поликонденсации эти низкомолекулярные исходные вещества исчерпываются, и поэтому роль таких реакций соответственно уменьшается. В связи с этим можно было ожидать, что на последних этапах реакции поликонденсации роль деструктивных реакций может уменьшаться. Подобное предположение, однако, не подтверждается тем фактом, что дифференциальная кривая распределения полиамидов по молекулярным весам имеет резкий максимум, как это было найдено одним из нас с Замятиной [12]. Наличие максимума было установлено одним из нас совместно с Рафиковым и Челноковой при исследовании дифференциального распределения по молекулярным весам у полиэфиров [13]. Эти результаты находятся в противоречии с теорией Флори [14] и объясняются наличием обменных деструктивных реакций на всех этапах процесса поликонденсации [12, 13]. Следовательно, активность макромолекул, образующихся в реакции поликонденсации на всех ее этапах, оказывается достаточно высокой несмотря на их сравнительно большой молекулярный вес.

Большая реакционноспособность макромолекул в реакции роста цепи была доказана нами в результате изучения поликонденсации гексаметиленгликоля с себациновой кислотой [11]. При этом было найдено, что рост цепи на последних этапах реакции поликонденсации происходит исклю-

чительно за счет реакции макромолекул полиэфира друг с другом. Представляло большой интерес выяснить на опыте роль и значение обменных, главным образом деструктивных, реакций на последних этапах процесса поликонденсации, когда исходных веществ практически уже не имеется и когда, следовательно, они могут происходить лишь за счет образовавшихся продуктов поликонденсации. С этой целью нами была исследована реакция взаимодействия двух полиэфиров различного молекулярного веса, полученных из гексаметиленгликоля и себациновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные продукты. Исходные полиэфиры были получены из себациновой кислоты и гексаметиленгликоля. Реакция проводилась при нагревании исходных продуктов в токе азота, очищенного от кислорода над нагретой медной спиралью. Реакционная смесь нагревалась 4 часа при 180° и затем еще 4 часа при 190—195°. После этого температура повышалась до 225° и давалась 3-часовая выдержка при этой температуре. После этого реакционная смесь нагревалась в вакууме при 2 мм рт. ст. в течение 30 час., причем температура постепенно повышалась до 250°. Было получено два полиэфира. Полиэфир № 1 получен при эквивалентном соотношении кислоты и гликоля; его молекулярный вес, определенный по вязкости бензольного раствора, равнялся 6608. Полиэфир № 2 получен из тех же исходных продуктов при 30%-ном избытке гексаметиленгликоля, его молекулярный вес, определенный по вязкости бензольного раствора (0,5%-ного), равнялся 1533.

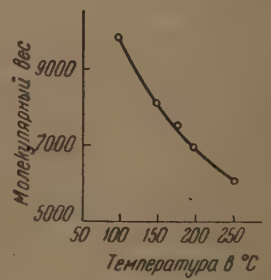
Полученные результаты. Прежде чем ставить основные опыты, являвшиеся целью работы, было необходимо выяснить действие различных температур на полиэфиры, с тем чтобы иметь возможность выбрать такую температуру реакции, при которой была бы исключена возможность протекания побочных реакций и вместе с тем скорость процесса была бы достаточно большой. Основной опасностью, с которой было связано проведение реакции при высоких температурах, являлась возможность термической деструкции полиэфиров. Поэтому был поставлен ряд опытов, в которых различные полиэфиры нагревались в течение 10 час. при различных температурах.

Опыты проводились таким образом, что навески полиэфира помещались в ампулы, которые освобождались от воздуха заполнением азотом и последующей откачкой под вакуумом. Затем ампулы запаивались и помещались в термостат, где и выдерживались при соответствующей температуре. Полученные результаты приведены в табл. 1. Исходный полиэфир имел молекулярный вес, определенный по вязкости его бензольного раствора, 9540. Как видно из данных табл. 1, он претерпевал значительную деструкцию при нагревании, тем большую, чем выше была температура термостата.

Таблица 1

Термическая деструкция полиэфиров

Температура в °С . . .	100	150	180	200	250
Молекулярный вес по вязкости	9540	8170	7500	6820	6130



Фиг. 1. Термическая деструкция полиэфира

На фиг. 1 приведена кривая, показывающая изменение степени деструкции с изменением температуры.

Глубина термической деструкции зависела также и от молекулярного веса исходного полиэфира. Так, полиэфир с молекулярным весом 9540 после нагревания при 250° в течение 10 час. снизил свой молекулярный вес до 6130, т. е. на 36%. Другой полиэфир с молекулярным весом 6810 снизил свои молекулярный вес до 5500, т. е. на 19%. Третий полиэфир с молекулярным весом 3270 после нагревания имел молекулярный вес 2840, т. е. на 13% ниже. Полиэфир с молекулярным весом 6600 при нагревании в течение 35 час. при 150° заметно не изменил своего молекулярного веса, поэтому последняя температура и была избрана нами как оптимальная для проведения опытов.

Далее мы выяснили, какое время необходимо для установления равновесия при этой температуре. С этой целью ампулы наполнялись смесью обоих полиэфиров с молекулярным весом 6608 и 1533, взятых в весовом отношении 1 : 1. Через различные промежутки времени содержимое ампулы исследовалось. Определялся молекулярный вес по вязкости бензольного раствора и концевые группы (OH и COOH). Методика определения концевых групп была описана ранее [15]. Полученные в этой серии опытов результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетика взаимодействия двух полиэфиров

№ по пор.	Продолжительность нагревания в часах	Вязкость 0,5%-ного раствора в бензоле	Молекулярный вес по вязкости	Количество мл 0,02 N NaOH на 1 г полиэфира	Молекулярный вес по концевым группам	Коэффициент полидисперсности $M_в/M_ч$
1	0,0	0,119	4054	47,6	2100	1,93
2	3,0	0,110	3747	47,6	2100	1,78
3	6,0	0,102	3475	47,6	2100	1,66
4	9,0	0,097	3303	47,6	2100	1,57
5	14,0	0,078	2657	47,5	2100	1,26
6	20,0	0,078	2657	47,6	2100	1,26
7	35,0	0,076	2589	47,6	2100	1,23

Примечание. Молекулярный вес по концевым группам рассчитывался по формуле: $M = \frac{100\,000}{a}$, где a — расход 0,02 № щелочи в мл на 1 г полиэфира.

Как видно из данных табл. 2, равновесие практически устанавливается после нагревания в течение 14 час. После этого изменение молекулярного веса реакционной смеси весьма невелико даже при дальнейшем нагревании еще 20 час. Убедившись, таким образом, в возможности достигнуть равновесное состояние в обменной реакции между двумя полиэфирами, мы исследовали эту реакцию, рассматривая ее как процесс деструкции высокомолекулярного полиэфира № 1 (M 6608) низкомолекулярным полиэфиром № 2 (M 1533). Соотношения исходных полиэфиров применялись такие, чтобы на 1 весовую часть полиэфира № 1 приходилось от 0,5 до 100% полиэфира № 2. С этой целью были приготовлены смеси этих полиэфиров и охарактеризованы до нагревания. Свойства этих смесей приведены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 данные подтверждают ранее высказанную мысль о том, что коэффициент полидисперсности, представляющий отношение весового молекулярного веса к числовому, может являться весьма удобной константой, характеризующей величину полидисперсности данного полимера. Как видно из табл. 3, коэффициент полидисперсности резко увеличивается с ростом полидисперсности исследуемой смеси. Для большей

Таблица 3

Свойства смесей полиэфиров

Количество добавленного низкомолек. полиэфира в вес. %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в бензоле	Молекулярный вес по вязкости	Количество мл 0,02 N щелочи на определение концевых групп	Молекулярный вес по концевым группам	Коэффициент полидисперсности $M_в/M_ч$
0,0	0,194	6608	15,2	6579	1,004
0,5	0,193	6575	15,9	6289	1,04
3,0	0,190	6473	17,0	5882	1,10
7,5	0,183	6234	19,7	5076	1,22
15,0	0,174	5978	23,8	4223	1,42
25,0	0,164	5587	21,8	3558	1,57
50,0	0,145	4940	38,8	2577	1,66
75,0	0,130	4429	41,6	2403	1,84
100,0	0,120	4088	47,6	2100	1,95

наглядности на фиг. 2 показано, как изменяется величина весового и числового молекулярных весов в засисимости от содержания того и другого полиэфира в смеси.

Полученные и охарактеризованные смеси двух полиэфиров были помещены в ампулы и нагреты в термостате при 150° в течение 35 час. в атмосфере азота. После охлаждения ампулы вскрывались и их содержимое подвергалось исследованию. В табл. 4 приведены полученные результаты.

Таблица 4

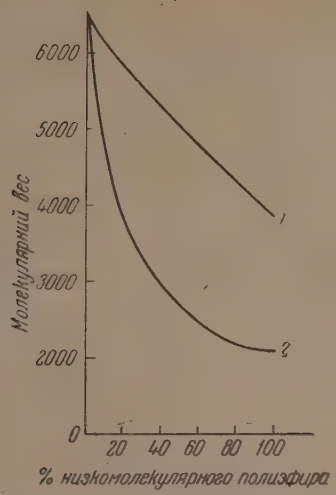
Деструкция высокомолекулярного полиэфира при помощи низкомолекулярного полиэфира

Количество добавленного низкомолек. полиэфира в вес. %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в бензоле	Молекулярный вес по вязкости	Количество мл 0,02 N щелочи на определение концевых групп	Молекулярный вес по концевым группам	Молекулярный вес вычисленный	Коэффициент полидисперсности $M_в/M_ч$
0,0	0,194	6608	15,2	6579	—	—
0,5	0,166	5655	15,9	6289	6439	0,9
3,0	0,160	5451	17,1	5882	5854	0,92
7,5	0,144	4906	19,7	5076	5077	0,96
15,0	0,128	4360	23,7	4223	4280	1,03
25,0	0,115	3918	28,2	3558	3550	1,10
50,0	0,091	3100	38,8	2577	2717	1,20
75,0	0,086	2930	41,5	2403	2323	1,21
100,0	0,076	2589	47,6	2100	2108	1,23

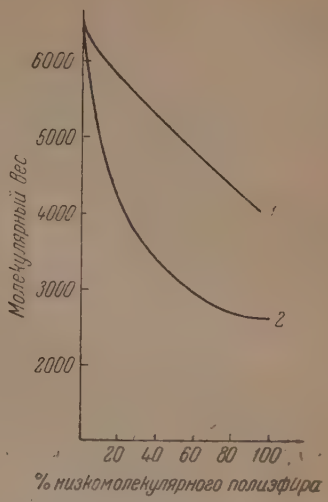
Примечание. Молекулярный вес вычисленный был получен по следующей формуле: $M = \dfrac{100 + q}{\dfrac{100}{M_0} - \dfrac{q}{M_1}}$.

Обсуждение полученных результатов. Полученные результаты показывают, что при нагревании двух полиэфиров различных молекулярных весов имеет место взаимодействие их между собой. В результате этого взаимодействия происходит усреднение молекулярного веса смеси, по своему характеру напоминающее процесс, происходящий при нагревании полиэфира с дикарбоновой кислотой, как это наблюдал один из нас

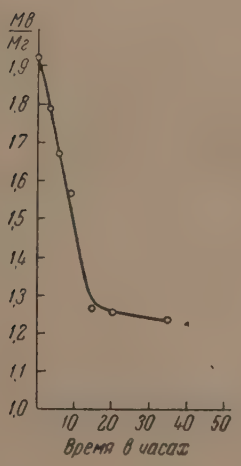
совместно с Голубевым [8]. Этот процесс является деструктивным по своему характеру, как это легко заметить при рассмотрении кривой фиг. 3 построенной по данным табл. 4.



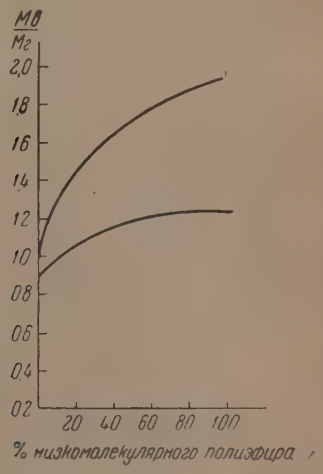
Фиг. 2. *1* — изменение молекулярного веса по вязкости; *2* — изменение молекулярного веса по концевым группам



Фиг. 3. *1* — изменение молекулярного веса по вязкости до нагревания; *2* — изменение молекулярного веса по вязкости после нагревания



Фиг. 4. Изменение коэффициента полидисперсности во времени



Фиг. 5. *1* — изменение коэффициента полидисперсности смеси полиэфиров до нагревания; *2* — после нагревания

Из фиг. 3 видно, что падение молекулярного веса смеси двух полиэфиров после нагревания происходит в значительно большей степени, чем в результате простой добавки более низкомолекулярного полиэфира, что может иметь своей причиной взаимодействие этих полиэфиров между собой. Таким образом, можно сделать вывод, что деструкция высокомолекулярного поли-

эфира более низкомолекулярным полиэфиром действительно имеет место. То, что это взаимодействие является деструктивным по своей природе, и потому, как и все деструктивные процессы, приводит к увеличению однородности полимера и к понижению его полидисперсности, можно видеть на фиг. 4, где показано изменение коэффициента полидисперсности в процессе нагревания смеси двух полиэфиров с течением времени.

Как видно из фиг. 4, составленной на основании данных табл. 1, в процессе нагревания смеси двух полиэфиров имеет место понижение молекулярного веса и снижение коэффициента полидисперсности образующегося продукта. Такую же картину видим и при нагревании смесей двух полиэфиров с различным содержанием низкомолекулярного полиэфира, который в этом случае является деструктирующим агентом. Изменение молекулярного веса в результате нагревания смеси двух полиэфиров в зависимости от различного содержания низкомолекулярного полиэфира показано на фиг. 3, которая составлена на основании данных табл. 4. Если на фиг. 4 мы могли видеть кинетику изменения полидисперсности смеси полиэфиров во времени, то на фиг. 5 изображена картина изменения полидисперсности полиэфира после достижения равновесного состояния, когда деструктивные реакции в основном уже завершены. Как можно видеть из фиг. 5, увеличение количества низкомолекулярного полиэфира благоприятствует деструкции и поэтому имеет своим результатом образование полиэфира все более и более монодисперсного.

Кроме рассмотрения этих результатов, которые существенны для понимания отдельных этапов и деталей процесса, подвергавшегося исследованию, необходимо остановиться на нескольких общих вопросах, которые являются следствием этой работы и касаются принципиальной стороны процесса поликонденсации. Важнейшим следствием этой работы является доказательство наличия обменных реакций, протекающих между молекулами полиэфира в отсутствие исходных веществ. Эти обменные реакции в данном случае обнаруживаются по взаимодействию двух полиэфиров различного молекулярного веса. Однако следует допустить возможность реакции молекул полиэфира и более близких по своей величине и даже одинаковых. Таким образом, в этом исследовании мы получили еще одно подтверждение наличия обменных реакций между растущими молекулами, протекающих непосредственно без участия низкомолекулярных исходных веществ. Если учесть то обстоятельство, что количество концевых групп с ростом цепи сильно уменьшается, то совершенно очевидно, что такие обменные реакции могут иметь существенное значение лишь в том случае, когда они протекают не только за счет концевых групп, но и путем взаимодействия эфирных связей различных цепей друг с другом. Возможность таких реакций была нами показана ранее [5].

ВЫВОДЫ

1. Изучена обменная реакция двух полиэфиров различного молекулярного веса и показано, что имеет место взаимодействие, приводящее к образованию одного полиэфира.

2. Показано, что низкомолекулярный полиэфир является деструктирующим агентом по отношению к более высокомолекулярному полиэфиру.

3. Найдено, что степень деструкции высокомолекулярного полиэфира пропорциональна количеству низкомолекулярного полиэфира.

4. Найдено, что коэффициент полидисперсности уменьшается при нагревании смесей полиэфиров в результате деструкции, приводящей к уменьшению полидисперсности такой смеси.

5. Изучена кинетика деструкции высокомолекулярного полиэфира при нагревании с низкомолекулярным полиэфиром и найдено, что с углублением реакции имеет место понижение коэффициента полидисперсности.

6. Исследована термическая деструкция полиэфиров в зависимости от температуры.

7. Доказано, что обменная реакция между полиэфирами имеет большое значение в процессе поликонденсации.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
4.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и В. А. Замятина, ДАН 59, 909 (1948).
2. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 63 (1951).
3. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 179 (1951).
4. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР ОХН, №1,180 (1952).
5. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 334 (1951).
6. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, № 6,756 (1951).
7. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 62, 2255 (1940).
8. В. В. Коршак и В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 379 (1949).
9. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ДАН 48, 36 (1945).
10. В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 609 (1945).
11. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ДАН 77, 277 (1951).
12. В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 412 (1948).
13. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 642 (1949).
14. P. J. Flory, Chem. Rev. 39, 137 (1946).
15. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 22, 117 6 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

Я. К. СЫРКИН и М. Е. ДЯТКИНА

ПО ПОВОДУ «ТЕОРИИ РЕЗОНАНСА ИЛИ МЕЗОМЕРИИ»

Гениальный труд И. В. Сталина «Марксизм и вопросы языкознания», совершивший подлинную революцию в области лингвистической науки, явился выдающимся вкладом в теоретическую сокровищницу марксизма-ленинизма. Подобно тому как свыше 40 лет назад В. И. Ленин в своем гениальном произведении «Материализм и эмпириокритицизм» освободил естествознание от мистицизма и махизма, труд товарища Сталина по вопросам языкознания вывел из состояния кризиса советскую лингвистику и освободил ее от вульгаризаторского и ошибочного «нового учения» о языке. Труд И. В. Сталина, будучи замечательным образцом творческого марксизма, вышел далеко за пределы области языкознания.

Творчески развив и обогатив марксистско-ленинскую теорию новыми открытиями и положениями, труд И. В. Сталина указал для всех областей советской науки пути дальнейшего развития и расцвета. Вместе с тем этот труд нанес решающий удар по идеализму, метафизике и по реакционной идеологии. Девизом в области научного творчества являются замечательные сталинские слова о том, что «никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений, без свободы критики» *. Это положение воплощает новую важную диалектическую закономерность о движущей силе нашего развития, каковой является критика и самокритика. Труд товарища Сталина «Марксизм и вопросы языкознания» учит всех деятелей советской культуры подлинной партийности в науке, которая прямо противоположна буржуазному объективизму. Вместе с тем подлинная партийность отнюдь не отрицает действительно объективного анализа явлений природы, ибо действительно научное, объективное объяснение закономерностей реального мира всегда и постоянно подтверждает правоту материалистической диалектики.

В свете гениального произведения И. В. Сталина «Марксизм и вопросы языкознания» и исторических решений ЦК ВКП(б) по вопросам идеологической работы мы должны критически отнестись к результатам наших прежних научных исследований и перестроить свою научную работу на основе творческого применения марксистско-ленинской теории. Отсутствие же творческого применения законов материалистической диалектики к конкретной области знания ведет к выводам, противоречащим подлинной науке, и к псевдонаучным теориям. Одним из подтверждений правильности этого вывода является глубоко ошибочная «теория резонанса», которая, к сожалению, в течение длительного времени отстаивалась авторами этой статьи. Критически пересмотрев наши прежние работы, связанные с «теорией резонанса», и подвергнув их анализу в свете марксистско-ленинской науки, мы приходим к выводу, что причиной наших ошибок является то, что мы в своей исследовательской работе не сумели творчески применить принципы диалектического материализма, некритически отнеслись к квазинаучным идеям умирающей культуры капиталистического Запада и недооценили выдающегося прогрессивного значения материалистической теории химического строения, творцом которой является классик русского естествознания А. М. Бутлеров.

На происходившей в июне 1951 г. дискуссии мы признали ошибочность «теории резонанса» и ошибочность тех наших работ, в которых мы пользовались этой «теорией» и отстаивали ее. В связи с этим мы считаем необходимым остановиться на вопросах о роли русской науки в создании теории химического строения и о значении идей Бутлерова для всего дальнейшего развития этой области, о методологических корнях ошибок «теории резонанса», о физических ошибках «теории резонанса» и о химической несостоятельности этой «теории».

Существенной ошибкой нашей книги «Химическая связь и строение молекул» было отсутствие исторического подхода к развитию учения о строении химических соединений. Это привело нас к искажению истинного положения в данной области и к неправильному изложению тех основ, из которых выросли современные представления о строении молекул. Теория строения органических соединений, лежащая в основе современных достижений в этой области, возникла в результате трудов Бутлерова в 60-х годах XIX в. Добутлеровский период органической химии характеризовался, как отме-

* И. В. Сталин, Марксизм и вопросы языкознания, Госполитиздат, 1951 г., стр. 31.

чал сам Бутлеров, отставанием теории от эксперимента. Было накоплено большое количество разрозненных экспериментальных фактов, но не было общей идеи, общего подхода, который позволил бы рассмотреть весь материал с единой точки зрения.

Многие, ученые, как, например, Кекуле, находились во власти эклектических взглядов и недооценивали роль теории, не веря в возможность создания объединяющей теории, которая подвела бы фундамент под все здание органической химии. Кекуле, Кольбе и другие считали, что невозможно представить себе способ взаимной связи атомов в молекулах. Агностицизм характерен также для взглядов Жерара, который утверждал, что химическими методами можно познать только прошедшее и будущее молекулы, но не ее настоящее.

В этих условиях выступление Бутлерова с теорией химического строения явилось началом совершенно нового периода в развитии химии. Именно с этого времени, т. е. основополагающих работ Бутлерова, в химии появилась идея химического строения, обуславливающего химическое поведение вещества. Изложение современных представлений о строении молекул должно обязательно начинаться с характеристики этого периода, знаменовавшего начало учения о химическом строении. Игнорирование необходимости исторического подхода, отрыв современного состояния вопроса от его исторического развития, изложение дела так, как будто учение о строении молекул началось со времени применения методов квантовой механики к расчетам энергий и некоторых других свойств молекул,— было нашей большой ошибкой.

В действительности основой современных взглядов, их фундаментом являются те представления о строении молекул, которые были развиты Бутлеровым. Недооценка роли Бутлерова и созданной им теории химического строения привела к неправильной установке нашей книги. Эта теория, лежащая в основе современных представлений, оказалась по существу выброшенной. Нашей ошибкой было то, что мы свели все богатство и значение теории только к черточкам валентности и писали, что структурная теория является формальной.

В действительности теория химического строения Бутлерова содержала глубокие идеи, определившие надолго развитие всей органической химии. Основное положение теории строения — это представление о наличии в каждой молекуле определенного порядка связи атомов, который отображается формулой строения; оно отражает тот факт, что молекула представляет собой качественно определенную частицу, обладающую одним, определенным для каждой молекулы, строением. Это — глубокая материалистическая идея, без которой было бы невозможно все дальнейшее развитие учения о строении. Именно Бутлерову, утверждавшему реальность химического строения молекул, принадлежит идея о том, что химическое поведение веществ обуславливается их химическим строением.

Формулировка идей химического строения Бутлеровым резко отличается от взглядов Кекуле, Купера, которые видели в структурных формулах только реакционные формулы, «формулы превращения». Таким образом, действительным автором теории строения бесспорно является А. М. Бутлеров.

Все эти моменты не были отражены в нашей книге. Следует подчеркнуть также, что введенное Бутлеровым понятие о химическом строении отнюдь не сводится только к представлению о расположении атомов и распределении связей в молекуле.

Одним из краеугольных камней теории Бутлерова является учение о взаимном влиянии, о взаимодействии атомов, как связанных, так и не связанных непосредственно.

Химическое строение, по Бутлерову,— это «распределение действия химической силы (сродства), вследствие которого химические атомы, непосредственно или посредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу».

Бутлеров по научным вопросам выступал с позиций материализма против идеалистов в науке, отрицавших реальное существование атомов и молекул, против ползучего эмпиризма, принижавшего роль теории в науке.

С другой стороны, материалистическая теория Бутлерова исходила из признания реальности атомов и научной уверенности в возможности познания их свойств. В этом подходе Бутлерова проявились материалистические тенденции русского естествознания. Благодаря этому теория Бутлерова правильно отражает коренные черты химической формы движения вещества.

Особенно следует отметить большое значение Бутлерова в вопросе о роли теории в научном исследовании. Предсказательная сила теории Бутлерва стимулировала ряд новых открытий. Безупречная теоретическая аргументация и экспериментальное подтверждение являются в творчестве Бутлерова иллюстрацией единства теории и практики. Отсюда и большая жизнеспособность бутлеровского учения о химическом строении.

Надо подчеркнуть, что Бутлеров при помощи теории строения предсказал строение ряда веществ, до него не полученных и впервые лишь им синтезированных. Сюда относится, например, синтез третичных спиртов. Бутлеровым была объяснена изомерия и дана правильная теория таутомерии. Далее следует указать, что В. В. Марковников, исходя из представления о взаимном влиянии атомов, сумел дать свои знаменитые правила для реакций присоединения, замещения и отщепления. Эти правила являются проявлениями общей закономерности взаимного влияния атомов и групп атомов в молекуле и сохраняют все свое значение и доныне.

Динамическая точка зрения Бутлерова на молекулу явилась гениальным предвос-

хищением современных представлений о молекуле как о сложной динамической системе. Именно это материалистическое начало, характерное для русского естествознания, необходимо было подчеркнуть, поскольку оно было силой Бутлерова в его борьбе с идеалистами и агностиками и поскольку оно определило победу идей Бутлерова. Ошибка нашей книги, заключавшаяся в пренебрежении общефилософскими вопросами, выразилась и в том, что мы не исходили из материалистической теории Бутлерова, на основе которой учение о строении молекул только и может развиваться. Отсутствие теории Бутлерова в нашей книге привело к проникновению в нее идеалистических и механистических представлений. Необходимо было также подчеркнуть, что современные представления о строении атомов и молекул зиждутся на атомистической концепции М. В. Ломоносова и периодическом законе Д. И. Менделеева. Переоценка второстепенных работ иностранных авторов и недооценка работ советских ученых была связана с общей недооценкой теории Бутлерова.

Большим недостатком в нашей работе было отсутствие внимания к методологическим вопросам. Занимаясь теорией химической связи, мы не учли, что эта проблема непосредственно соприкасается с общими философскими и методологическими вопросами химической и физической наук. В действительности, как на это указывалось в ряде выступлений в печати и на дискуссии по теории химического строения, уже в самой постановке проблемы о природе химической связи развертывается борьба материализма и идеализма. Есть, с одной стороны, идущее от Бутлерова материалистическое понимание молекулы как объективной реальности и, с другой стороны, прагматический, агностический подход, связанный с идеалистической идеей о непознаваемости молекулы. В последнем случае исчезает объективный критерий реальности молекулы и химической связи. В нашем изложении вопроса о природе химической связи мы не остановились на методологических вопросах и не дали критики идеалистических представлений.

В большей степени физический идеализм и математический фетишизм проникли в химию в виде «теории резонанса или мезомерии». «Теория резонанса» выросла из формальной, неправильной интерпретации одного из приближенных методов квантовой химии — метода локализованных пар. Отдельным членам суммы, приближенно представляющей волновую функцию, описывающую состояние молекулы, придавался смысл определенной химической структуры. В действительности отдельные члены, из которых составлена использованная в первом приближении волновая функция, имеют чисто математический, расчетный смысл и не связаны с реальными свойствами объективно существующих молекул. Эта неправильная интерпретация привела к ошибочному представлению о якобы существующем физическом явлении — квантово-механическом резонансе структур, представлению о том, что наложение — резонанс структур обуславливает действительное состояние молекулы. Некритически приняв это представление, широко применив его в нашей книге, неоднократно использовав такие выражения, как «объясняется резонансом», «объясняется наличием структур», «объясняется появлением структур», мы допустили ошибку. Объяснения при помощи несуществующих структур являются, конечно, ошибочными, ибо, будучи составляющими чисто математического расчетного приема, отдельные члены в разложении волновой функции не могут быть причиной физических эффектов. Такая объективизация чисто математического понятия является физическим идеализмом. Теория резонанса явилась идеалистической интерпретацией приближенного метода локализованных пар. Отражением этой объективизации были такие выражения, как «в молекуле сосуществуют структуры», «представлены структуры», которые дают основания думать, будто речь идет о реальных структурах. Неправильное представление о существовании фиктивных структур привело к ошибочному пониманию резонанса как явления. Объективная реальность конкретной формы движения материи, определяющей свойства реально существующего, независимо от нашего сознания, состояния молекулы, подменена в теории резонанса чисто умозрительными и субъективными структурами, не существующими реально. Тем самым познание объективной реальности было заменено фиктивными образами, что является проявлением идеализма в науке.

Мы в нашей книге не дали критики «теории резонанса» с философских позиций и не вскрыли махистских установок ее авторов. А это надо было сделать, тем более, что сами авторы «теории резонанса» трактуют резонанс как умозрительную концепцию, «удобную» в качестве метода описания, а потому и признаваемую правильной, что, как видим, является неприкрытым махизмом. Вред подобных концепций для естествознания был вскрыт В. И. Лениным в его гениальном труде «Материализм и эмпириокритицизм», показавшем, что принцип экономики мышления, положенный в основу теории познания, неизбежно приводит к субъективному идеализму. Многоструктурность, присущая теории резонанса, является отходом от бутлеровской материалистической концепции и возвратом к добутлеровскому агностицизму Жерара, Кекуле и др.

Теория резонанса, представляющая собой неправильную интерпретацию одного из приближенных методов расчета многоэлектронных систем, не вытекает из квантовой механики. Трудность подхода к таким сложным системам заключается в том, что для них неизвестны истинные волновые функции, описывающие состояние системы. Поэтому в существующих на сегодня приближенных методах, одним из которых является метод электронных пар, или валентных схем, истинная волновая функция аппроксимируется некоторым математическим выражением, которое лишь в очень

грубой степени отражает особенности истинной волновой функции. При этом следует подчеркнуть, что возможны различные пути приближения к правильной волновой функции. В квантовой химии, наряду с линейной комбинацией произведений одноэлектронных волновых функций, используемой в методе электронных пар, применяются и другие математические приближения к правильной волновой функции. Так для большого числа задач используется метод молекулярных орбит, основанный на ином приближении, которое никак не связано с «резонансными структурами». Возможны и другие пути подхода, не обязательно использующие линейные комбинации более простых функций. В качестве примера укажем, что в расчете молекулы водорода, который позволил вычислить энергию образования этой молекулы с большой степенью точности, было использовано в качестве приближенной волновой функции выражение, не основанное на линейной комбинации одноэлектронных функций. Таким образом, использование линейных комбинаций произведений одноэлектронных функций является лишь одним из возможных частных и несовершенных способов приближения к правильной волновой функции.

В «теории резонанса» резонансными структурами начали пользоваться как обычными структурными формулами. Между тем следует указать, что отдельные члены, из которых составлена волновая функция в методе электронных пар, не связаны ни с какими наблюдаемыми на опыте физическими величинами. Физический смысл имеет только сама волновая функция в целом, которая непосредственно связана с реальными физическими характеристиками объективно существующих молекул, как то: с энергиями молекул, распределением электрических зарядов и т. д.

Нашей ошибкой является то, что мы не дали четкого истолкования указанного выше смысла отдельных членов в разложении волновой функции и, извлеченные из вспомогательных расчетных приемов, они стали рассматриваться как нечто первичное, обуславливающее реальные физические свойства молекул. Это было неправильное использование отдельных слагаемых волновой функции и возведение их в некий абсолют, оторванный от материи. Возведение отдельных черт познания в абсолют, как известно, было охарактеризовано Лениным как философский идеализм: «...с точки зрения *диалектического* материализма философский идеализм есть *одностороннее*, преувеличенное... развитие (раздувание, распухание) одной из черточек, сторон, граней познания в абсолют, *оторванный* от материи, от природы, обожествленный».*

В трактовке отдельных членов разложения как объективно существующих резонансных структур нет никакого рационального зерна. Ошибочной является мнимая проблема экспериментального обнаружения отдельных «резонансных структур».

Мы, к сожалению, усугубили методологические ошибки «теории резонанса», введя понятие переходных структур. Исходя из того, что плотность электронного облака выражается квадратом волновой функции и, таким образом, представляется в виде суммы квадратов отдельных членов разложения и их двойных произведений, мы связали выражения двойных произведений с особыми «переходными структурами». В результате отдельные члены суммы, чисто математического происхождения, были объективизированы и рассматривались как причина, обуславливающая свойства реальной молекулы. И в этом случае фиктивный, мысленный образ был возведен в степень фактора, обуславливающего объективные реальные явления.

В нашей книге не были четко разграничены понятия состояния и структуры, и это было одной из причин неправильной интерпретации отдельных слагаемых приближенной волновой функции, поскольку мы рассматривали отдельные члены разложения как особые состояния системы, тогда как в действительности эти члены математического выражения не отвечают каким-либо состояниям, которые могут осуществляться в молекуле, т. е. не имеют реального физического смысла.

Следует отметить, что справедливая критика «теория резонанса» не опорачивает существа квантово-химических расчетов на основе существующих методов. Эти расчеты являются очень грубыми и несовершенными. Это, по существу, нулевое приближение, но оно может в ряде случаев оказаться полезным, например при сравнении разных молекул с сопряженными связями, при сравнении молекул с разным характером аннелирования бензольных колец (ацены и фены) и т. д. Существующие методы позволяют весьма приближенно вычислять полную энергию П-связей для основного и возбужденного состояний. Полученное конечное значение полной энергии никак не связано с отнесением к отдельным «резонансным» структурам. Что касается квантово-механического метода молекулярных орбит, то он вообще не связан с «отдельными структурами» и может найти применение для определенного круга вопросов (сравнение молекул с сопряженными связями). Сюда относятся, например, расчеты перехода из синглетного в триплетное, бирадикальное состояние и т. п.

Основным недостатком существующих квантово-химических методов, которыми мы пользовались в своих работах, является их грубость. Поэтому в тех случаях, когда речь идет о больших эффектах в несколько десятков и даже в сотни килокалорий, эти методы, и в особенности метод молекулярных орбит могут быть применены для сравнительных выводов. Следует иметь в виду, что вследствие грубости и сугубой приближенности применимость существующих на сегодня методов весьма ограничена. Следует указать также, что хотя применение квантовой механики к химии может быть полезным для получения данных об отдельных характеристиках молекул, этот путь не может

* В. И. Ленин, Философские тетради, Госполитиздат, 1947 г., стр. 330.

привести к выяснению всего комплекса и специфики химических явлений. Основным научным направлением, на котором должно основываться дальнейшее развитие теории химического строения, является синтез органических веществ, исследование их реакционной способности и других химических свойств в зависимости от строения. Квантово-химические методы могут иметь лишь вспомогательное значение. Особой осторожности требует перенесение результатов, полученных путем квантово-химических расчетов для простых молекул, на более сложные молекулы; оно всегда должно контролироваться химическими опытными данными.

Поскольку отдельные слагаемые волновой функции не связаны с наблюдаемыми на опыте реальными характеристиками молекул, естественно, что из рассмотрения резонансных структур нельзя делать выводы об объективных свойствах молекул. Это обстоятельство обуславливает практические ошибки применения «теории резонанса» в химии. Объяснения, основанные на использовании резонансных структур, являются лишь кажущимися, ибо, будучи следствием неправильной интерпретации расчетного метода, концепция резонанса не может давать удовлетворительного объяснения физических и химических фактов. Нашей ошибкой было то, что мы не разобрали характера даваемых «теорией резонанса» «объяснений» и широко пользовались этими «объяснениями». Пользование резонансными структурами для объяснения наблюдаемых на опыте фактов открывало возможности для произвола, поскольку создавалось впечатление о возможности объяснения там, где в действительности объяснения не было.

В «теории резонанса» пользуются резонансными структурами для объяснения результатов химического опыта. Это прежде всего открывает возможности для нахождения «объяснения» любых ошибок опыта. Так, например, ошибочные опытные данные по якобы увеличенному расстоянию между двумя метиленовыми группами в дибензиле были без труда истолкованы как тенденция дибензила к распаду на два толильных радикала, в связи с чем должно увеличиться соответствующее расстояние в молекуле. Позднейший опыт, однако, показал, что расстояние уменьшено, вместо того, чтобы быть увеличенным. Точно так же для объяснения ошибочного спектрального опыта надо было «доказать», что ион бензойной кислоты смещает электроны в кольцо и является орто- и параориентантом. «Объяснение» было тотчас найдено. Была написана структура иона бензойной кислоты с чертой валентности между двумя атомами кислорода карбоксильной группы, вследствие чего отрицательный заряд сместился в орто-положение кольца. Впоследствии оказалось, что имела место ошибка опыта. Таким образом, открывалась возможность всегда найти какую-нибудь фиктивную «структуру» и на этом успокоиться. Далее возникла возможность объяснения сложных и, на первый взгляд, еще не выясненных фактов придуманными ad hoc от случая к случаю структурами. Так, например, укороченное расстояние во фтор-органических соединениях нашло истолкование путем приписывания фтору двухвалентного состояния с наличием положительного заряда. Таким образом, специально для данного сложного случая фтор — этот самый электроотрицательный элемент периодической системы Менделеева — становится электроположительным и двухвалентным. Таким путем возникли кажущиеся объяснения.

К тому же типу ошибок относятся объяснения с помощью сведения химических задач к числу структур или к сопоставлению структур с обычными и растянутыми связями. При написании структур в «теории резонанса» используются формальные схемы, не передающие реального состояния молекулы. Поэтому появляется возможность подгонки той или иной структуры, причем от случая к случаю зачастую делаются взаимно исключающие предположения. Так, например, для объяснения нормального значения моментов трифенил-, фтор-, хлор-, бром- и иодметана приходится допустить затрудненность смещения отрицательных зарядов от фенильных колец к электроотрицательным галогенам. И наоборот, для объяснения повышенного дипольного момента нитробензола по сравнению с нитрометаном приходится допустить более легкое смещение отрицательных зарядов к электроотрицательным атомам кислорода нитрогруппы. Таким образом создается готовность и способность все объяснить. Следует признать неудовлетворительность такого объяснения.

Указанные ошибки, относящиеся к строению молекул, были распространены также и на вопросы реакционной способности в применении к молекулам в процессе реакции. В зависимости от того, как идет реакция, высказывалось утверждение, что молекула «реагирует в той или иной резонансной форме». Это породило ошибки в вопросе о механизме большого числа органических реакций.

Таким образом, вместо критического рассмотрения механизма реакций поступают так: в зависимости от того, как прошла реакция и какой получился конечный продукт, пишется некоторая, соответствующая данному случаю, резонансная структура или соответствующим образом расставляются стрелки. Надо подчеркнуть, что указанные выше ошибки относятся к теории мезомерии в той же мере, как и к «теории резонанса». Каждая резонансная структура может быть изображена при помощи стрелок.

Вместо установления истинного механизма реакции (измерениями кинетического порядка, методом меченых атомов и др.) «теория резонанса или мезомерии» в действительности подменяет процесс реакции и закономерности этого процесса подобранными структурами или стрелками, которые пишутся в порядке подгонки к полученному результату, в порядке использования недоказанных гипотетических ионов, например

фигурирующих в настоящее время в обильном количестве и далеко не всегда надежно установленных, как положительно заряженных, так и отрицательно заряженных, карбониевых и карбаниевых ионов. Эти ошибки «теории резонанса или мезомерии» в применении к вопросам реакционной способности, к сожалению, не были нами вскрыты, и подобная ошибочная трактовка нашла очень широкое применение у ряда авторов, которые давали теоретическую интерпретацию экспериментальных работ по органической химии.

«Теория резонанса или мезомерии», давая необоснованное объяснение механизму той или другой реакции, создавала своеобразную атмосферу успокоенности и кажущегося наличия достаточной теоретической базы для органической химии. И в этом вопросе нами была допущена ошибка.

Резюмируя все изложенное, мы приходим к выводу о том, что «теория резонанса или мезомерии», является одним из проявлений идеализма в естествознании. В ней нашла выражение буржуазная идеология в области химии, подобно тому, как имело место проникновение буржуазной идеологии и в другие науки, по которым в последние годы у нас прошли творческие дискуссии.

Источником допущенных нами ошибок является следующее:

1. В наших научных работах мы недостаточно руководствовались принципами материалистической диалектики, единственно правильно отражающей объективные процессы реального мира и его закономерности.

2. Отсутствие критики и проверки научной состоятельности теорий химической связи с позиций диалектического материализма.

3. Недооценка выдающегося значения материалистического направления классиков русского естествознания, их патриотизма и вклада в науку.

4. Некритическое отношение к реакционным идеям некоторых ученых Запада, отражающих распад умирающей культуры капитализма.

5. Некритическое отношение к интерпретации расчетных результатов приближенных квантово-механических методов.

В дальнейшей работе мы приложим все усилия к исправлению допущенных нами ошибок. Задачей нашей дальнейшей работы является участие в разработке учения о строении молекул на основе учения диалектического материализма и идей Бутлерова, Менделеева, Марковникова и других корифеев русской науки.

Необходимо возможно шире использовать научное наследие Бутлерова и, опираясь на его исходные положения в области теории химического строения, обобщить накопленный после него материал и развить дальше теорию химического строения с использованием достижений квантовой механики.

Существенной проблемой, на которой мы считаем необходимым сосредоточить усилия, является вопрос о связи между химическим строением молекул и их реакционной способностью. Эти работы должны вестись путем изучения кинетики реакций и применения меченых атомов с целью выяснения механизмов реакций, установления прочностей связей, их равноценности или неравноценности, выяснения вопроса об участии радикалов, ионов и других промежуточных продуктов в химических реакциях и влияния среды на химические процессы. Существенно выяснение вопроса о роли термодинамических и кинетических факторов в определении хода химических реакций.

Другим направлением наших работ в этой области должно быть дальнейшее экспериментальное изучение физических свойств молекул, в частности исследование полярности молекул, путем измерения дипольных моментов, изучение магнитных свойств химических соединений с целью выяснения валентных состояний атомов и типов связи и исследование оптических свойств молекул. Целью работ в этом направлении должно быть получение данных о строении молекул и выяснение природы взаимного влияния атомов и групп в молекулах.

Одной из стоящих перед нами задач является применение методов квантовой химии для решения отдельных вопросов, связанных с взаимным влиянием атомов в молекуле, в частности для подхода к проблеме взаимодействия σ- и π-связей и к вопросу о направленных валентностях и валентных состояниях атомов. Вместе с тем мы считаем, что существующие методы квантовой химии в силу своего сугубо приближенного характера имеют ограниченную область применения и нуждаются в усовершенствовании.

В области строения, реакционной способности и исследования физических свойств молекул необходимо ставить проблемы, которые помогли бы решению практических задач, стоящих перед химической промышленностью.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

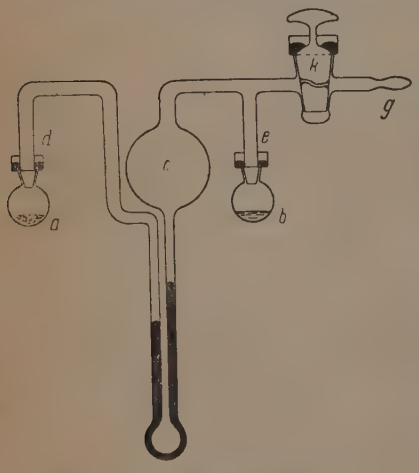
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и Л. И. БАРАНОВА

СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ И ТЕПЛОТЫ ДЕГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ НИТРАТА И ХЛОРИДА УРАНИЛА

До настоящего времени в литературе отсутствуют данные по свободным энергиям дегидратации кристаллогидратов солей уранила и имеется лишь ограниченное число измерений теплот гидратации для некоторых солей уранила, произведенных калориметрическим путем [1]. Мы поставили задачей тензиметрическое определение упругостей диссоциации гексагидрата уранилнитрата и тригидрата уранилхлорида при разных температурах, откуда могут быть найдены и свободные энергии и тепловые эффекты реакций.

Для измерений был применен тензиметр типа Фровейна, в котором было сокращено число шлифов, увеличены их размеры и введены ртутные затворы. В тензиметре (фиг. 1) в колбочках *a* и *b* помещались исследуемое и стандартное вещества. Через шлифы с ртутными затворами *d* и *e* они присоединялись к ртутному дифференциальному манометру, одно из колен которого имело шар *c*, являвшийся резервуаром для ртути при переводе тензиметра, при откачке, в горизонтальное положение. Большой вакуумный кран *k* отделял прибор от ловушки для водяных паров и масляного насоса, дающего разрежение в 0.01 мм рт. ст. Для смазки применялась вакуумная замазка, для манометра — перегнанная ртуть.



Фиг. 1. Схема тензиметра

Прибор сохранял полную герметичность в течение нескольких суток при температурах до 55°.

Тензиметр помещался в водяном термостате, снабженном окошками, толуоловым терморегулятором и электронным реле; при 25° постоянство температуры составляло ± 0,005°, при 50° — ± 0,05°. Для контроля постоянства температуры служил термометр Бекмана; для отсчетов температуры — паспортизованный в ВИМС нормальный термометр с ценой деления в 0,1°. Отсчет давления производился по микроскоп-верньеру с нониусом, проверенным по эталону длины; точность отсчетов 0,1—0,05 мм. В качестве стандартных веществ брались вода, а также серная кислота концентрации, отвечающей давлению водяного пара, 0,008 мм. В работе соблюдались обычные предосторожности тензиметрических исследований. Проверкой правильности получаемых результатов служило измерение упругостей диссоциации кристаллогидратов сернокислой меди, которые нетрудно получить в чистом виде и которые являются хорошо изученными.

К каждому равновесию мы подходили с двух сторон (при повышении и при понижении температуры). Время установления равновесия различно для разных кристаллогидратов. Для гексагидрата оно измеряется минутами, для азотнокислого тригидрата 60—70 час., для тригидрата хлорида 30—40 час. Для всех объектов результаты очень хорошо воспроизводимы. Каждая из полученных нами упругостей диссоциации является результатом не менее чем двух измерений, расхождения между последними менее 1%.

Исходные вещества готовились из х. ч. коллекционных препаратов Менделеевского института. Гексагидрат азотнокислого уранила подвергался четырехкратной перекристаллизации, после чего производился анализ осаждением аммиаком по Гиллебранду. В таком препарате содержание воды составляло 5,8 молекул. Измельченные кристаллы

выдерживались до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над 35%-ной серной кислотой. Тригидрат готовился выдерживанием гексагидрата над 65%-ной серной кислотой в течение 4 недель; достижение постоянства веса отвечало потере 2,94 мол. воды. Аналогичным образом готовился тригидрат хлорида уранила. Левенштейн [2] подтвердил имевшиеся ранее данные о существовании изученных нами кристаллогидратов; им были даны интервалы концентрации растворов серной кислоты, отвечающих равновесию с соответствующими кристаллогидратами.

Известно [3], что в результате гидролиза хлорида уранила собственной кристаллизационной водой, при нагревании выше 90°, происходит выделение хлористого водорода. Мы поставили специальные опыты, дабы выяснить возможность такого гидролитического расщепления при самой высокой из применявшихся нами температур, а именно при 50°, длительно пропуская ток сухого и чистого воздуха через кристаллогидрат уранилхлорида, а затем через раствор азотнокислого серебра, со скоростью 10 л/час в течение нескольких часов. Осадок не образовывался, но наблюдалась опалесценция раствора. Расчет показывает, что это отвечает упругости диссоциации (с выделением хлористого водорода) порядка 10^{-7} мм, т. е. до 50° гидролитического расщепления практически совершенно не происходит. Исходный препарат тригидрата уранилхлорида очищался двухкратной перекристаллизацией и выдерживанием в вакуумэксикаторе над 65%-ной серной кислотой; чистота проверялась, как это обычно делается, оксихинолятным методом, по Гехту и Данау. Полученные нами результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

А. Система $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3H_2O$ (пар)

Температура в °С	25	30	35	40
Упругость водяного пара в мм рт. ст.	7,1	10,3	14,8	21,3

Б. Система: $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O \rightleftarrows UO_2Cl_2 \cdot H_2O + 2H_2O$ (пар)

Температура в °С	35	40	45	50
Упругость водяного пара в мм рт. ст.	2,1	3,1	4,8	6,7

Полученные данные очень хорошо отвечают линейной зависимости $\lg p$ от $1/T$. На фиг. 2 и 3 для систем (А) и (Б) прямые проведены по методу наименьших квадратов) Уравнение прямых

$$(А) \quad \lg p = -\frac{2949}{T} + 10{,}74. \tag{1}$$

$$(Б) \quad \lg p = -\frac{3157}{T} + 10{,}58. \tag{2}$$

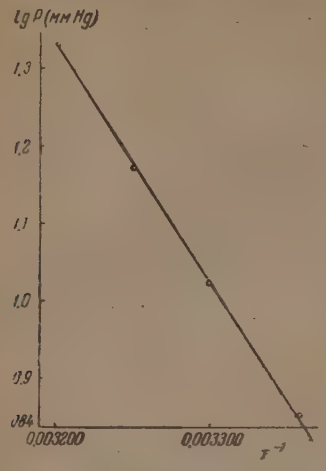
позволяют найти стандартные теплоты и свободные энергии гидратации. Для системы (А) $\Delta H = -13{,}49$ ккал и $\Delta F = -8{,}3$ ккал; для системы (Б) $\Delta H = -14{,}44$ ккал и $\Delta F = -7{,}2$ ккал (для 35°).

Что касается системы тригидратнитратуранил — дигидрат и вода, то воспроизводимость результатов здесь значительно хуже. Относящееся сюда уравнение:

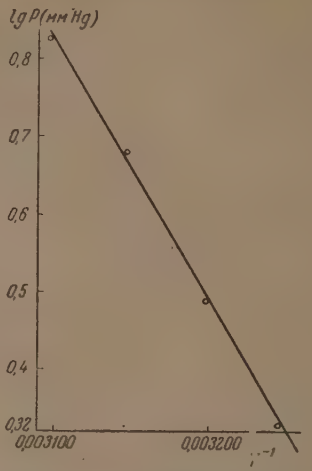
$$\lg p = -\frac{2896}{T} + 9{,}87. \tag{3}$$

приводит к $\Delta H_{298} = -13{,}3$ ккал. Однако как эту величину, так и оценку свободной энергии (— 0,8) следует считать лишь ориентировочными. Поэтому в сводной табл. 2 данные, относящиеся к этой системе, заключены в скобки.

Наши измерения находятся в согласии с имеющимися в литературе калориметрическими исследованиями, проведенными методом теплот растворения. Так, для системы (А) по Форкрану (4) $\Delta H_{298} = -13{,}0$ ккал, по Катцину, Саймон и Ферреро [5] — 12,92 ккал, в то время как согласно нашей работе $\Delta H_{298} = -13{,}49$ ккал,



Фиг. 2. Зависимость логарифма упругости диссоциации для гексагидрата нитрата уранила от $1/T$



Фиг. 3. Зависимость логарифма упругости диссоциации для тригидрата хлорида уранила от $1/T$

Таблица 2

Реакция	Теплоты и свободные энергии в ккал	
	ΔH_{298}	ΔF_{298}
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3H_2O$	—13,49	—8,3
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + H_2O$	(—13,3)	(—0,8)
$UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O \rightleftarrows UO_2Cl_2 \cdot H_2O + 2H_2O$	—14,44	—7,2 (при 35°)

а для системы тригидрат-дигидрат и вода, для той же соли, тепловой эффект по Форкрану — 13,8 ккал и по Катцину, Саймон и Ферреро — 14,2 ккал, в то время как нами получено — 13,3 ккал. Калориметрические исследования кристаллогидратов хлорида уранила отсутствуют.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
1.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, 1949; F. Rossini и др., Selected Values of Chem. thermodyn. properties, Bureau of Standards U. S. A., 1952.
2. S. Lewenstein, Z. anorg. Chem. 63, 69 (1909).
3. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie.
4. de Forcrand, C. r. 152, 1073 (1911).
5. L. Katzin, D. Simon, J. Ferraro, J. Am. Chem. Soc. 74, 1191, (1952).

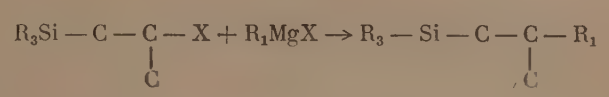
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

А. Д. ПЕТРОВ и В. П. ЛАВРИЩЕВ

СИНТЕЗ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕРЕЗ β-СИЛИКОГАЛОГЕНИДЫ И ЛИТИЙАЛКИЛЫ

В исследовании Петрова и Миронова [1] было показано, что в синтезах кремнеуглеводородов, конденсацией вторичных β-силикогалогенидов с гриньяровыми реагентами по схеме:



для R_1 = Et и Pr, выходы кремнеуглеводородов растут с ростом длины радикалов R от Me_3 к Bu_3.

Мы решили исследовать конденсацию вторичных β-силикогалогенидов с пространственно трудными радикалами гриньяровых реагентов R_1 = н.-C_4H_9, изо-C_4H_9, изо-C_3H_7 и третич.C_4H_9.

Опыт показал, что выход кремнеуглеводородов в этом случае резко падает, а для третич.C_4H_9 даже становится равным нулю. В литературе мы имеем немало примеров, свидетельствующих о том, что при синтезе кремнеуглеводородов через силикогалогениды с галоидами, стоящими у кремния, замена гриньяровых реагентов на литийалкилы резко повышает выходы кремнеуглеводородов [2].

Мы решили посмотреть, не удастся ли этим же путем поднять выход кремнеуглеводородов и при синтезе через β-силикогалогениды. Опыты, результаты которых представлены в табл. 1, оправдали наши расчеты и ожидания. Замена гриньяровых реагентов литийалкилами не только позволила поднять выходы, в некоторых случаях в 3—6 раз, но и дала возможность ввести в реакцию конденсации даже такой пространственно трудный радикал, как третичный бутил. Замена гриньяровых реагентов литийалкилами сказалась также и на характере побочных продуктов синтеза.

Таблица 1

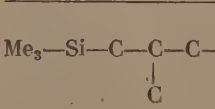
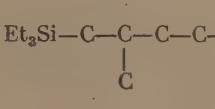
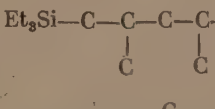
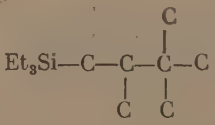
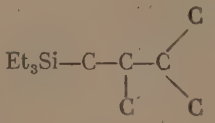
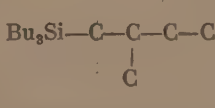
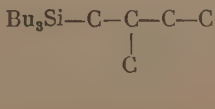
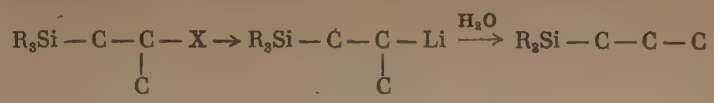
Продукт конденсации	Выход в процентах на $R_3Si-C-C=C$ при применении	
	R_1MgX	R_1Li
	0,6	21,8
	9	27
	3,6	26
	0	6,1
	17,4	—
	4	20
	—	18

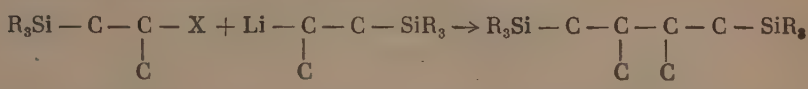
Таблица 2

$(C_2H_5)_3Si-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; т. кип. 236—238°; d_4^{20} 0,7959; n_D^{20} 1,4448	Найдено %: C 72,72; 72,52; H 13,62; 13,48; Si 12,81; 13,55 $C_{13}H_{30}Si$. Вычислено %: C 72,8; H 14,1; Si 13,1
$(C_2H_5)_3Si-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$; т. кип. 233—234°; d_4^{20} 0,7979; n_D^{20} 1,4454	
$(C_2H_5)_3Si-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$; т. кип. 229—230°; d_4^{20} 0,8050; n_D^{20} 1,4492	
$(C_2H_5)_3Si-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$: т. кип. 221—222°; d_4^{20} 0,7993; n_D^{20} 1,4460	Найдено %: C 72,5; 72,54; H 14,2; 13,92; Si 13,5; 13,62 $C_{12}H_{28}Si$. Вычислено %: C 72,0; H 14,0; Si 14,0
$(нC_4H_9)_3Si-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; т. кип. 306—306,5°; d_4^{20} 0,8054; n_D^{20} 1,4512	Найдено %: Si 10,67; 10,59 $C_{19}H_{42}Si$. Вычислено %: Si 9,42
$(CH_3)_3Si-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; т. кип. 175—176°; d_4^{20} 0,7517; n_D^{20} 1,4222	
$(н.C_4H_9)_3Si-CH_2-CH_2-CH_3$; т. кип. 267—268°; d_4^{20} 0,7949; n_D^{20} 1,4462	
$(C_2H_5)_3Si-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-Si(C_2H_5)_3$; т. кип. 314—317; d_4^{20} 0,8376; n_D^{20} 1,4672	
$(н.C_4H_9)_3Si-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3$; т. кип. 290—290,2°; d_4^{20} 0,8038; n_D^{20} 1,4500	

Побочными реакциями литийорганического синтеза оказались:
1. Восстановление β-галоидсиланов по схеме:

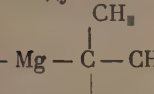


2. Реакция конденсации по схеме:



Соединений типа R_3SiR_1 — главного продукта β-распада обнаружено не было, что свидетельствует о том, что β-распад если и проходит здесь, то в меньшем объеме, чем в случае R_1MgX. При высоких выходах продуктов конденсации порядка 20—27% выход побочных продуктов составлял 8—12%. При снижении выхода продуктов конденсации, как это имело место для литийтретичного бутила, до 6% выход побочных продуктов поднялся до 33%.

Следует отметить, что и при конденсации триэтил-β-бромпропилсилана с



где третичный бутил не вступил в реакцию конденсации и где триэтилтретичнобутилсилан также не мог образоваться, продукт восстановления — триэтилпропилсилан — был получен с выходом в 11%, а продукт конденсации галоидсилана 1,4-ди-(триэтилсилил)-2,3-диметилбутан с выходом 6%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приводим условия типичных синтезов с литийалкилами. 51,2 г β-бромпропилтриметилсилана было добавлено к 40 г BuLi в течение 15 мин. при быстром перемешивании, наблюдалось сильное разогревание. Содержимое колбы было разложено льдом и 10%-ной HCl, эфирной слой отделен, эфирный раствор высушен. Разгонкой выделено 9,8 г β-бутилпропилтриметилсилана (выход 21,8%) и 2 г 1,4-ди-(триметилсилил)-2,3-диметилбутана (выход ~ 5%). В тех же условиях из 42,75 г β-бромпропилтрибутилсилана и 30 г BuLi получено 8 г $Bu_3 — Si — CH_2 — \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} — CH_2 — CH_2 — CH_2 — CH_3$ (выход 20%) и 2 г $Bu_3 — Si — CH_2 — CH_2 — CH_3$. Кроме того, оставалось небольшое количество высококипящих фракций, из которых индивидуального дисилана выделить не удалось. Свойства впервые полученных несимметричных моносиланов состава $C_{12} — C_{18}$ и одного из дисиланов представлены в табл. 2.

В заключение отметим, что нами был проведен опыт конденсации β-бромпропилтриэтилсилана с LiEt. И в этом случае выход продуктов конденсации оказался примерно тем же, что и в случае более высокомолекулярных радикалов (23,4%). Здесь также в побочных продуктах были найдены продукты восстановления и конденсации.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
31.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, ДАН 75, 707 (1950); 80, 761 (1951); Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 635 (1952).
2. К. А. Кочешков и В. А. Засосов, ЖОХ 16, 777 (1946); H. Gilman a. C. Brannen, J. Am. Chem Soc. 72, 4280 (1950); А. Д. Петров и В. С. Чугунов, ДАН 77, 815 (1951) и др.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

А. Д. ПЕТРОВ и Г. И. НИКИШИН

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ: ДИМЕТИЛДИМЕТАЛЛИЛСИЛАНА, МЕТИЛДИМЕТАЛЛИЛСИЛАНА, МЕТИЛТРИМЕТАЛЛИЛСИЛАНА, ТЕТРАМЕТАЛЛИЛСИЛАНА, ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛСИЛАНА И ТРИМЕТИЛБУТЕН-3-СИЛАНА

В то время как о синтезе и свойствах моно-, ди-, три- и тетрааллилсиланов сообщается в ряде журнальных и патентных опубликований [1], о синтезе первого представителя их металлильных гомологов — триэтилметаллилсилана лишь недавно было сообщено в работе Петрова и Миронова [2]. Продолжая это исследование, мы получили кремнеуглеводороды с двумя, тремя и четырьмя металлильными радикалами. Выходы этих кремнеуглеводородов, получавшихся Mg-органическим синтезом из соответствующих галоидсиланов и хлоризобутенила, по схеме Яворского, колебались в пределах 35—45%, т. е. были несколько ниже выходов аллилсиланов. Было отмечено также, что указанные выходы, вслучае три- и тетраметаллилсиланов, достигаются лишь при вакуумной фракциониро ке продуктов реакций. При перегонке этих последних под атмосферным давлением выходы значительно снижаются за счет частичной термополимеризации металлилсиланов г высококипящие продукты. Можно, повидимому, полагать, что металлилсиланы подвергаются полимеризации и сополимеризации легче, нежели аллилсиланы.

В целях сравнительного исследования полимеризуемости различных непредельных кремнеуглеводородов нами были затем предприняты синтезы: триметилциклопентадиенилсилана и триметилбутен-3-силана. Последний из этих кремнеуглеводородов представляет интерес в том отношении, что он является первым представителем кремнеуглеводородов с γ-положением кратной связи. Как известно из литературных данных [3], винилсиланы, вследствие резкого влияния кремния, полимеризуются с трудом, полимеризация же аллилсиланов протекает с большой легкостью.

Триметилциклопентадиенилсилан был получен по нижеследующей схеме. Действием литийбутила на циклопентадиен был получен литийциклопентадиенил:

$$LiC_4H_9 + C_5H_6 \rightarrow C_4H_{10} + C_5H_5Li.$$

Далее, взаимодействием последнего с триметилхлорсиланом был получен желаемый продукт, повидимому, смесь 1- и 2-триметилциклопентадиенилсиланов, о чем свидетельствует изменение констант при повторных перегонках:

$$C_5H_5Li + (CH_3)_3SiCl \rightarrow (CH_3)_3SiC_5H_5 + LiCl.$$

Триметилциклопентадиенилсилан (или 1 триметилсилилциклопентадиен) конденсировался по реакции Дильса и Альдера с малеиновым ангидридом в аддукт с т. пл 102°. Триметилбутен-3-силан был получен по нижеследующим реакциям:

$$(CH_3)_3SiCl + SO_2Cl_2 \rightarrow (CH_3)_2ClSiCH_2Cl; \quad (1)$$

$$(CH_3)_2ClSiCH_2Cl + CH_3MgJ \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2Cl; \quad (2)$$

$$(CH_3)_3SiCH_2Cl + Mg \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2MgCl; \quad (3)$$

$$(CH_3)_3SiCH_2MgCl + BrCH_2 \cdot CH = CH_2 \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH = CH_2. \quad (4)$$

Хлорированием хлористым сульфурилом триметилхлорсилана [4] готовился диметилхлорметилхлорсилан, выход которого составил 35%. Из последнего действием CH_3MgJ был получен с выходом 60% триметилхлорметилсилан. Затем из триметилхлорметилсилана был получен гриньяров реагент [5], который в синтезе с бромистым аллилом дал $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH = CH_2$ с выходом в 65%. Получение этого кремнеуглеводорода с кратной связью в γ-положении естественно побудило нас к изучению порядка присоединения по этой связи HBr.

В литературе мы имеем не мало фактов, свидетельствующих о неравноценности углеродов, стоящих в различных положениях к кремнию, и о чередовании зарядов по цепи: $\overset{+}{Si} - \overset{-}{C} - \overset{+}{C} - \overset{-}{C} - \overset{+}{C}$. Об указанном чередовании зарядов говорит, например, физик Фаянс [6] на основании проведенных им рефрактометрических исследований. Однако, предполагая чередование зарядов в цепи по их знаку, мы ничего не знаем о

том, как скоро эти заряды убывают в количественном выражении и как это распределение зарядов меняется под воздействием реагирующего вещества. Известно, что к триалкилвинилсиланам HBr присоединяется вопреки правилу Марковникова [2,7], а к триалкилаллилсиланам — по правилу [8]. Так же по правилу Марковникова присоединяется HBr по двойной связи в δ-положении, как недавно [9] было показано на примере $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2CH{=}CH_2$.

В результате присоединения HBr по связи в γ-положении и конденсации затем бромида с $MgBrC_2H_5$ был получен кремнеуглеводород (I):

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

Это было доказано синтезом изомерного кремнеуглеводорода (II):

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

и констатацией как различных физических свойств, так и спектров комбинационного рассеяния света у этих кремнеуглеводородов. Таким образом, было доказано, что для реакции присоединения HBr по двойным связям альтернирование зарядов, способное обращать порядок присоединения HBr, заканчивается уже на β-связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металлилсиланов. Хлористый изобутенил получался по методике, разработанной Казанским и Лукиной [10]. Всего было получено 1 кг этого хлорида. Синтез

Таблица

Свойства металлилсиланов

$(CH_3)_2Si(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2)_2$; т. кип. 178—178,5°; n_D^{20} 1,4515; d_4^{20} 0,8012	Найдено %: C 70,01; 70,26; H 11,71; 11,81; Si 16,06; 16,23; $C_{10}H_{20}Si$. Вычислено %: C 71,35; H 11,91; Si 16,67	Выход в % 46
$(CH_3)HSi(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2)_2$ т. кип. 61—63° при 17 мм; n_D^{20} 1,4550; d_4^{20} 0,7885	Найдено %: C 68,98; 69,02; H 11,82; 11,67; Si 17,71; 17,94 $C_9H_{18}Si$. Вычислено %: C 70,05; H 11,75; Si 18,18	21,3
$(CH_3)Si(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2)_3$ т. кип. 231,9—232,1° n_D^{20} 1,4772: d_4^{20} 0,8338	Найдено %: C 75,24; 75,00; H 11,78; 11,67; Si 12,43; 12,40 $C_{13}H_{24}Si$. Вычислено %: C 75,00; H 11,54; Si 13,46	35
$Si(CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2)_4$; т. кип. 269,5—270,5° (130—133 при 11 мм); n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,8609	Найдено %: C 76,22: 76,55; H 11,05; 11,20; Si 11,68; 10,95 $C_{16}H_{28}Si$. Вычислено %: C 77,4; H 11,3; Si 11,3	40

диметилдиметаллилсилана и метилдиметаллилсилана проводился в эфире (содержимое колбы кипятилось в течение 20 час.). Для синтеза метилтриметаллилсилана и тетраметаллилсилана потребовалась более высокая температура. После нагревания продуктов реакции в эфире в течение 2 час. эфир отгонялся; в колбу приливался ксилол и содержимое колбы кипятилось на масляной бане в течение 12 час. Синтез аналогич-

ных аллилсиланов не требует таких жестких условий (отгонка эфира, повышение температуры до 130°) [1,2]. Свойства и выходы металлилсиланов приведены в таблице.

Синтез триметилциклопентадиенилсилана. Литийбутил был получен из 7,9 г лития и 82,2 г бромистого бутила. Затем в колбу с эфирным раствором литийбутила в течение 40 мин., по каплям, было прилито 34 г свежеперегнанного циклопентадиена. Эфир кипел, колбу приходилось охлаждать ледяной водой. При получении литийбутила и литийциклопентадиена в колбу пропускался азот. К литиевому производному циклопентадиена сразу было прилито 65 г триметилхлорсилана. На другой день содержимое колбы было подвергнуто 12-часовому нагреванию при температуре кипения эфира. Образовался белый рыхлый осадок. Осадок и непрореагировавший литий отфильтрованы, после чего эфирный раствор был разложен водой. Фракционировкой выделено 9 г продукта с т. кип. 138—140°; n_D^{20} 1,4622, d_4^{20} 0,8308. В раствор 3 г этой фракции в 10 мл эфира было внесено 2,1 г малеинового ангидрида. Реакция протекала бурно, эфир кипел. Через 5 мин. весь малеиновый ангидрид растворился и кипение эфира прекратилось. Через час в колбе выпал большой осадок прозрачных бесцветных кристаллов. После двух перекристаллизаций из эфира они имели т. пл. 102—102, 5°.

Синтез триметилбутен-3-силана. Мы остановимся лишь на неописанной в литературе последней стадии синтеза. Из 8,2 Mg и 41 г триметилхлорметилсилана был приготовлен гриньяров реагент. Затем к раствору 50 г бромистого аллила в 50 мл эфира прилит сразу весь гриньяров реагент. При этом наблюдалось непродолжительное слабое кипение. После стояния в течение ночи выпал небольшой осадок. Содержимое колбы кипятилось в продолжение 12 час. в эфире, после чего эфир был отогнан и в течение 8 час. проводился нагрев на водяной бане до 70—80°.

Разгонкой выделено 27,4 г триметилбутен-3-силана с т кип. 111,5—112,5; n_D^{20} 1,4148; d_4^{20} 0,7358; найдено MR_D 43,66; вычислено MR_D 43,70. Спектр комбинационного рассеяния света кремнеуглеводорода*: 148 (2), 207(5) 247(2), 271(1), 324(3), 521(3), 577(3), 588(9), 616(4), 637(3), 692(6), 899(1), 940(3), 1014(2), 1103(3), 1173(3), 1280(7), 1298(6), 1415(8), 1639(10), 2845(5), 2897(20), 2959(8), 3002(6), 3080(5).

Характеристическая частота двойной связи в γ-положении 1639 $см^{-1}$ хорошо укладывается в ряду: 1) $\rangle SiCH{=}CH_2$ — 1591 $см^{-1}$; 2) $\rangle SiCH_2{\cdot}CH = CH_2$ 1630 $см^{-1}$; 3) $\rangle Si - CH_2 - CH_2 - CH_2CH = CH_2$ — 1642 $см^{-1}$.

Пропусканием HBr в кремнеуглеводород получен бромид с т. кип. 64° при 15 мм; n_D^{20} 1,4542; d_4^{20} 1,0894; найдено MR_D 52,02; вычислено MR_D 51,85.

Этот бромид был прилит к Mg-бромэтилу в эфире, причем не было отмечено видимых следов реакции. По отгонке эфира, при 90°, толчком произошло образование осадка и наблюдалось сильное разогревание реакционной массы. После 10-часового нагревания до 100° содержимое колбы было разложено водой — с выходом 22% был отогнан продукт с т. кип. 154—154,3°; n_D^{20} 1,4170; d_4^{22} 0,7450; найдено MR_D 53,44; вычислено MR_D 53,43. Этому продукту мы приписываем строение γ-этилбутилтриметилсилана [кремнеуглеводород (I)]. Как константы, так и спектр комбинационного рассеяния света этого кремнеуглеводорода заметно отличались от констант и спектра синтезированного нами триметил-н.-гексилсилана (т. кип. 160—162°; n_D^{20} 1,4153; d_4^{20} 0,7422)—кремнеуглеводорода (II).

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
26.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Sommer, I. Tyler, F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 2872 (1948); А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН 75, № 5, 707 (1950); Amer. cyanamide Co U. S. P. 2381 793 (1945); H. Post, Silicones and other Organic Silicon Compounds, N. Y., 1949, стр. 186; А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 564 (1952).
2. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, ДАН 80, № 5, 761 (1951).
3. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖОХ 7, 2495 (1937); Б. Н. Яковлев, ЖОХ 19, 1969 (1949).
4. I. I. Mc Bride, H. C. Beachell, J. Am. Chem. Soc. 70, 2532 (1948).
5. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 68, 481 (1946).
6. H. Fajans, Chem. and Eng. News 27, 900 (1949).
7. F. C. Whitmore, Chem. and Eng. News 26, N 10, 668 (1948).
8. L. H. Sommer, L. I. Tyler, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 2872 (1948).
9. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 635 (1952).
10. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 47 (1951).

* Спектры комбинационного рассеяния света любезно сняты Ю. П. Егоровым.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

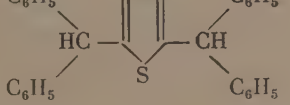
Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и М. С. КОНДАКОВА

СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ДИБЕНЗГИДРИЛТИОФЕНА

Как известно, причина общности свойств систем типа бензола, тиофена, фурана, пиррола и других усматривается [1] в наличии у них секстета электронов, так называемого ароматического секстета. В этом схематизированном представлении, по существу являющемся электронной интерпретацией ранних воззрений Бамбергера [2], не учитывается ряд особенностей гетероциклических соединений, например способность солей некоторых алкилзамещенных пиррола удерживать ароматические свойства [3], или фурана — реагировать, как диен. Тем не менее, представляет интерес накопить новые экспериментальные факты, относящиеся к вопросу о роли секстета электронов, как носителя ароматических свойств. В этом отношении весьма показательными могли бы явиться данные сопоставления свойств тиофена, как ароматической системы, и соответствующего ему сульфона, в котором, как этого следует ожидать по чисто формальным соображениям, параллельно с потерей ароматических свойств должны проявиться свойства диена.

Сам тиофен не образует сульфона; так называемые ди- и тетраокситиофены, описанные Ланфри [4], по данным Гинсберга [5] не являются сульфонами (ср. также [6] и [7]). Насколько нам известно, до последнего времени в доступной для обозрения литературе не были описаны сульфоны алкил- или аралкилзамещенных тиофена. Между тем, именно такого типа сульфоны могли бы явиться наиболее удобными объектами для изучения в указанном плане.

В этой связи нами была предпринята попытка синтезировать сульфон из дибензгидрилтиофена, легко получающегося при действии хлорного олова на смесь тиофена с бензгидролом или бензгидрилэтиловым эфиром [8]. В дибензгидрилтиофене, судя по самому способу его образования, замещающие группы содержатся в положениях 2 и 5. Это подтверждается данными опытов гидрогенолиза указанного соединения при помощи скелетного никелевого катализатора (см. экспериментальную часть). Образующийся при гидрогенолизе углеводород по составу и температуре плавления (122—123°) не отличался от описанного Форлендером и др. [9] 1, 1, 6, 6-тетрафенилгексана $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_4CH(C_6H_5)_2$ и только по растворимости в этиловом спирте он не соответствовал данным, приведенным в цитированной работе. Мы повторили поэтому синтез Форлендера и др. [9], заменив лишь в стадии восстановления 1, 1, 6, 6-тетрафенилгександиона-3,4 метод Клемменсена методом Н. М. Кижнера. Этим путем полученный углеводород, вопреки утверждению упомянутых исследователей, относительно плохо растворяется в горячем этиловом спирте; при плавлении смешанной пробы его с полученными из дибензгидрилтиофена углеводородом депрессии не наблюдается. Таким образом, строение последнего, как 1, 1, 6, 6-тетрафенилгексана, подтвердилось; тем самым можно считать установленным и строение дибензгидрилтиофена, как 2,5-дизамещенного тиофена (I):



(I)

В описанных ниже условиях нами действием перекиси водорода был получен из соединения (I) соответствующий ему сульфон. Соединение это, подобно подавляющему большинству сульфонов, не восстанавливается цинком в смеси соляной и уксусной кислот, но при действии скелетного никелевого катализатора часть его образует 1, 1, 6, 6-тетрафенилгексан. Указанный сульфон не дает продукта присоединения с избытком малеинового ангидрида при нагревании до 200—220° или при взаимодействии с ним в кипящем нитробензоле и не ацетилируется в условиях образования соответствующего кетона из дибензгидрилтиофена [8]. Он очень медленно реагирует при обычной температуре в хлороформенном растворе с бромом, однако без сколько-нибудь замет-

ного выделения бромистого водорода. Образующееся при этом соединение содержит два атома брома и, повидимому, представляет собой продукт 1,4-присоединения. В аналогичных условиях дибензгидрилтиофен дает монобромпроизводное; судя по тому, что продуктом окисления последнего является бензофенон, бром при бромировании (I) вступает в тиофеновое кольцо.

Таким образом, присоединение двух атомов кислорода к атому серы дибензгидрилтиофена влечет за собой потерю способности атома 3 и 4 тиофенового кольца замещаться на галоид или ацильный остаток, т. е. потерю ароматических свойств. Образующийся при этом сульфон по отношению к малеиновому ангидриду не проявляет свойств диена.

В данный момент, однако, остается еще открытым вопрос, является ли эта неспособность к присоединению малеинового ангидрида характерной чертой всего ряда сульфонов алкил- или аралкилзамещенных тиофена или же в рассмотренном случае сказывается влияние пространственных факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

1. Гидрогенолиз дибензгидрилтиофена. В раствор 5 г дибензгидрилтиофена в 100 мл сухого толуола введены 25 г скелетного никелевого катализатора, приготовленного по методу Мозинго [10]. Смесь при постоянном перемешивании нагревалась до кипения в течение 4 час. На следующий день никель отфильтрован и промыт несколько раз толуолом. От фильтрата отогнан толуол. В остатке ~ 5 г кристаллического вещества с т. пл. 110—116°, из которого путем перекристаллизации из этилового спирта выделены две порции кристаллов: 1,5 г с т. пл. 83—107° и 2,4 г с т. пл. 121—123°. Последние, после повторной кристаллизации из спирта, плавились при 122—123° и с трудом растворялись в горячем спирте.

Найдено %: C 92,18; 92,46; H 7,61; 7,76
$C_{30}H_{30}$. Вычислено %: C 92,30; H 7,7

При плавлении смешанной пробы вещества с т. пл. 122—123° с 1, 1, 6, 6-тетрафенилгексаном (см. ниже) депрессии температуры плавления не наблюдалось.

2. Получение 1, 1, 6, 6-тетрафенилгексана. Смесь 0,5 г 1, 1, 6, 6-тетрафенилгександиона-3,4 с т. пл. 188—189°, полученного по методу Форлендера, 0,2 г натрия в 7,25 мл абсолютного спирта и 1,5 г раствора гидразингидрата (56%) нагревалась в маленьком автоклаве при 190—200° в течение 29 час. Твердый продукт реакции отфильтрован и смешан с небольшим количеством воды. Смесь взбалтывалась несколько раз с эфиром. Эфирный раствор промыт водой и эфир отогнан. В остатке 0,2 г твердого вещества с т. пл. 118—120°. При перекристаллизации из спирта полученный 1, 1, 6, 6-тетрафенилгексан плавился при 123—124,5°. В горячем спирте он трудно растворим.

3. Действие перекиси водорода на 2,5-дибензгидрилтиофен. В раствор 4,16 г дибензгидрилтиофена в 25 мл ледяной уксусной кислоты введено при комнатной температуре 8 г 28%-ного раствора перекиси водорода. При этом выпал осадок. Осадок этот при постепенном нагревании и размешивании перешел в раствор. Температура в смеси поддерживалась в течение 25 мин. при 104—105°, после чего нагревание прекращено. При охлаждении из смеси выделились кристаллы (4,5 г) с т. пл. 158—163°. При перекристаллизации из спирта получено 2,2 г вещества с т. пл. 171—173°. После повторных перекристаллизаций из спирта полученное соединение плавилось при 172—173°.

Найдено %: C 80,65; 80,60; H 5,50; 5,56; S 7,06; 6,92
$C_{30}H_{24}O_2S$. Вычислено %: C 80,35; H 5,35; S 7,14

2,5-Дибензгидрилтиофен-1,1-диоксид не растворим в растворах щелочей; он хорошо растворим в хлороформе, бензоле и толуоле, растворим в горячем спирте, в горячей уксусной кислоте, трудно растворим в горячем гептане; не восстанавливается цинком при кипячении в смеси соляной и уксусной кислот.

4. Бромирование 2,5-дибензгидрилтиофена. К раствору 1,5 г (0,0036 мол.) дибензгидрилтиофена в 15 мл хлороформа прибавлены небольшими порциями 1,1 г (0,0068 мол.) брома в 20 мл хлороформа. Смесь оставлена на 4 дня при комнатной температуре. После этого хлороформ отогнан; в остатке — смолистая масса. Она была нагрета со спиртом, при этом часть вещества перешла в раствор. При стоянии из охлажденного спиртового раствора выделился желтого цвета осадок. Он был отфильтрован. Получено 0,4 г продукта с т. пл. 125—126°. После повторных кристаллизаций из спирта получены кристаллы — светложелтые иглы с т. пл. 127—129°.

Найдено %: C 72,51; 72,25; H 4,79; 4,55; S 6,07; 6,16; Br 16,52; 16,38
$C_{30}H_{23}BrS$. Вычислено %: C 72,72; H 4,64; S 6,46; Br 16,16

* При участии З. В. Володиной.

5. Окисление бромпроизводного дибензгидрилтиофена. Смесь 1,3 г бромдибензгидрилтиофена, 3 г CrO_3 и 65 мл уксусной кислоты нагревалась на водяной бане в течение 4 час. Затем смесь вылита в воду и проэкстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт 5%-ным раствором соды, 5%-ным раствором KOH, водой и просушен над $MgSO_4$. Эфир отогнан. В остатке 0,75 г масла, которое закристаллизовалось при внесении кристаллика бензофенона. Очищенный перегонкой продукт плавился при 42—44°. Смешанная проба его с бензофеноном расплавилась при 44—46°.

6. Востановление 2,5-дибензгидрилтиофен-1,1-диоксида. В колбу, содержащую 40 мл сухого толуола и никелевый катализатор, полученный согласно прописи Мозинго [10], введен раствор 1,2 г указанного диоксида в 10 мл толуола. Смесь кипятилась при помешивании в течение 7 час. После этого катализатор был отфильтрован и из фильтрата отогнан толуол. Остаток после добавления небольшого количества гептана закристаллизовался. Кристаллическая масса нагревалась со смесью бензола и гептана; нерастворившаяся часть отфильтрована. Из фильтрата при стоянии выделились три порции кристаллов. Первая порция представляла собой неизмененный диоксид, а последние две (0,25 г) с т. пл. 117—125° — углеводород, который после перекристаллизации из спирта плавился при 122—123°. При нагревании смешанной пробы этого вещества с 1, 1, 6, 6-тетрафенилгексаном депрессии не наблюдалось.

7. Бромирование 2,5-дибензгидрилтиофен-1,1-диоксида. В раствор 0,6 г 2,5-дибензгидрилтиофен-1, 1-диоксида в 6 мл хлороформа введен раствор 0,5 г брома в 3 мл хлороформа. Смесь сохранялась при комнатной температуре в течение 6 суток; при этом выделения бромистого водорода не наблюдалось. Хлороформ затем отогнан в вакууме. В остатке — карамелеобразная масса. Она была нагрета с гептаном, в результате чего получено порошкообразное вещество, которое было отфильтровано. После повторной кристаллизации из смеси толуола и гептана бромированный продукт расплавился при 191—191,5°. Он трудно растворим в спирте и гептане, хорошо растворим в бензоле, толуоле При кипячении продукта присоединения брома с цинком в смеси уксусной и соляной кислот получено вещество, не содержащее брома, с т. пл. 172—173°; при плавлении смешанной пробы его с 2,5-дибензгидрилтиофен-1,1-диоксидом депрессии температуры плавления не наблюдалось.

Найдено %: C 59,08; 59,18; H 4,33; 4,12
$C_{30}H_{24}Br_2O_2S$. Вычислено %: C 59,21; H 3,94

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
12.VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Armit a. R. Robinson, J. Chem. Soc. **127**, 1604 (1925).
2. E. Bamberger, Ber. **24**, 1758 (1891).
3. H. Gilman, Organic chemistry, 2 изд. № 1, стр. 127.
4. M. Lanfry, C. r. **156**, 73 (1911); **154**, 1090 (1912).
5. O. Hinsberg, Ber. **48**, 1611 (1915).
6. W. Steinkopf, Ann. **430**, 96 (1923).
7. H. J. Backer, J. L. Melles, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam, B **54**, 340 (1951).
8. Я. Л. Гольдфарб, ЖРХО **12**, 1073 (1930).
9. D. Vorländer, E. Rack, W. Leister, Ber. **56**, 1135 (1923).
10. R. Mosingo, Org. synth., **21**, 15.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952, № 6

ХРОНИКА

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ И ФИЗИКО-ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Происходившая в Москве 9—12 июля 1952 г. VII конференция по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений представляла собой наиболее характерное явление в успешном развитии в СССР еще сравнительно молодой науки о синтезе и свойствах органических соединений с большим молекулярным весом. Со времени первой конференции прошло всего 9 лет, а за этот сравнительно короткий срок Академия Наук СССР уже провела семь конференций, каждая из которых характерна не только своей тематической программой, но и тем, что они являлись этапами на пути развития науки о высокомолекулярных соединениях. В отличие от последней, VI конференции, происходившей в Ленинграде 21 июня 1949 г., настоящая VII конференция протекала в обстановке широкой научной дискуссии и развернутой критики по всем основным проблемам теории строения и свойств высокомолекулярных соединений, в которой участвовало, по сравнению со всеми прежними конференциями, наибольшее количество как широко известных в этой области ученых, так и многочисленных новых молодых научных работников из институтов промышленности и предприятий — химической, легкой, бумажной и деревоперерабатывающей, сельхозмашиностроения, авиационной и др.

VII конференция была посвящена общим вопросам химии и физико-химии природных и синтетических высокомолекулярных соединений, среди которых главное место занимали синтетический каучук и целлюлоза. Впервые на конференции сравнительно широко были представлены исследования в области пластических масс, отсутствие которых прежде объяснялось, повидимому, недостаточным масштабом научных работ в этой области. Также новым явлением в тематике конференции по высокомолекулярным соединениям следует считать появление пока еще малочисленных работ по синтетическим волокнам и волокнообразующим синтетическим высокомолекулярным соединениям карбо- и гетероцепного строения. Значительное расширение номенклатуры новых объектов высокомолекулярных соединений и приобретение ими за последние годы практического значения, а также дальнейшее усиленное развитие научных исследований в ранее сложившихся областях этой науки обусловили более широкий профиль и масштаб работы VII конференции.

С этой точки зрения VII конференция может быть названа самой большой по программе и многочисленной по числу участников. Некоторые цифры, иллюстрирующие это положение, являются показательными для характеристики нового этапа развития в СССР науки о высокомолекулярных соединениях и в особенности показывают неразрывную связь ее с практикой и нуждами промышленности. На конференции было представлено 46 докладов (а число заявок намного превышало это количество) от 27 научно-исследовательских институтов как Академии Наук, так и промышленных министерств; на конференции участвовало свыше 500 человек от 42 научно-исследовательских институтов, 28 учебных заведений, 32 предприятий, 4 союзных Академий наук.

Успех проведения конференции с такой обширной программой и аудиторией обязан был прежде всего примененному (по примеру прошлой, VI конференции) новому порядку организации таких массовых научных конференций, с предварительным опубликованием полного текста докладов* и заблаговременной рассылкой их участникам конференции, впервые выдвинутому Отделением химических наук АН СССР. Это позволило фактически отказаться от изложения докладов на заседаниях и использовать девять десятых времени на дискуссию по ним, в большинстве случаев с заранее подготовленными и поэтому весьма эффективными выступлениями многочисленных участников. Достаточно отметить, что за 4 дня работы конференции в дискуссии смогли выступить свыше 150 человек, не считая докладчиков, которым помимо краткого 5-минутного вступительного слова предоставлялось также право выступления в дискуссии на общих основаниях.

Обсуждавшиеся на конференции доклады посвящены были следующим основным проблемам современной науки о высокомолекулярных соединениях:

* Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений (Сборник докладов к VII конференции), Изд. АН СССР, 1952.

1. Механизму синтеза и кинетике реакций образования высокомолекулярных соединений.

2. Химическому строению и связи его со свойствами высокомолекулярных соединений.

3. Физическому строению и связи его с физико-химическими свойствами веществ, состоящих из синтетических и природных высокомолекулярных соединений.

Наиболее характерной чертой конференции являлось не обсуждение конкретных экспериментальных работ, а дискуссия на их основе по общим вопросам химии и физико-химии процессов получения и свойств высокомолекулярных соединений. Эта дискуссия касалась главным образом механизма реакций образования высокомолекулярных соединений и в особенности роли инициирующего действия различных веществ в реакциях полимеризации и поликонденсации; выяснения связи между химическим и физическим строением высокомолекулярных соединений и их свойствами в реальных веществах и в особенности специфики фазового состояния кристаллических и аморфных веществ, а также природы их больших высокоэластических деформаций в стеклообразном и кристаллическом состояниях.

В этой связи следует отметить, что в процессе дискуссии наибольший интерес вызвал вопрос о соотношении химических и физических факторов структуры для оценки эксплуатационных свойств реальных материалов из синтетических и природных высокомолекулярных соединений. Значение этого вопроса особенно велико и плодотворно в свете учения А. М. Бутлерова о взаимосвязи химического строения и свойств вещества, а также той большой роли, которую играют в свойствах вещества, состоящего из молекул большого размера, межмолекулярные взаимодействия и характер сил, их обуславливающих.

Большая группа докладов и весьма активное их обсуждение были посвящены химической группе работ, представленных совместно со своими сотрудниками В. В. Коршаком, С. Н. Ушаковым, М. Ф. Шостаковским, Т. И. Юрженко, Г. С. Петровым, В. И. Шарковым, З. А. Роговиным и другими известными учеными в этой области.

В ходе обсуждения этих, в большинстве своем новых и оригинальных работ были сделаны весьма интересные обобщения и выводы, открывающие широкие перспективы дальнейших исследований не только в области синтеза новых высокомолекулярных веществ важного технического значения, но и более эффективного изучения процессов образования и свойств этих веществ на основе моделирования составляющих их химических звеньев.

Значительно более широко была представлена физико-химическая группа работ по высокомолекулярным веществам, которая вызвала особенно активную и многообещающую по своим результатам дискуссию. К этой группе работ в первую очередь следует отнести доклады, представленные, в большинстве своем совместно со своими сотрудниками, П. А. Ребиндером, А. П. Писаренко, Б. А. Догадкиным, К. Т. Порошиным, А. С. Кузьминским, В. И. Касаточкиным и др. В этих работах и в их обсуждении были показаны новые и оригинальные подходы к изучению сложных физико-химических явлений в процессах структурирования и распада высокомолекулярных соединений, имеющих практическое значение для переработки каучуков, пластмасс и других технически важных материалов. На примере явлений вулканизации и других превращений в каучук были сделаны дальнейшие теоретические выводы о соотношении химических и физических факторов в образовании и устойчивости реальных структур из высокомолекулярных соединений линейного строения.

Не менее значительное место в работах конференции заняло обсуждение также многочисленной группы докладов, относящихся к структуре и физико-механическим свойствам кристаллических и аморфных высокомолекулярных веществ. Среди них следует отметить доклады, представленные хорошо известными в этой области учеными совместно со своими сотрудниками: В. А. Каргиным, В. Н. Цветковым, С. Н. Журковым, С. Н. Соколовым, Б. А. Догадкиным, Ю. С. Лазуркиным, Г. М. Бартеневым и др. В этих докладах и широкой дискуссии, развернувшейся по ним, с разных точек зрения и на основе различных методических подходов были поставлены и обсуждены три основных вопроса современного состояния проблемы структуры и механических свойств высокомолекулярных соединений.

1. Природа высоких деформаций и связанных с ними механических свойств аморфных высокомолекулярных веществ в стеклообразном состоянии.

2. Специфика кристаллических структур высокомолекулярных веществ и причины проявления релаксационных свойств у этих веществ при их деформации.

3. Термодинамика высокоэластической деформации высокомолекулярных веществ и, в частности, роль энтропийной и энергетической слагающей в уравнении состояния этих веществ.

Не трудно убедиться, что эти вопросы сводятся к одному общему свойству всех высокомолекулярных веществ кристаллического или аморфного строения, отличающему их от низкомолекулярных веществ в аналогичных состояниях,— наличию двух структурных элементов и соответственно двух слагающих в структурообразовании и механическом поведении этих веществ — молекулы как целого и ее составляющих — звеньев.

Эта особенность высокомолекулярных тел является основным фактором, определяющим исключительно выгодное и интересное в теоретическом и практическом отно-

шении сочетание высокой механической прочности и больших разрывных деформаций, не известное в физике низкомолекулярных тел. Специфика физико-механических свойств резко проявляется не только в аморфных высокомолекулярных стеклах, но и в кристаллических высокомолекулярных веществах, что, как известно, резко отличает их от низкомолекулярных стекол и кристаллов.

В ходе дискуссии ясно определилось существо задач науки в этой области — сосредотачивать внимание не на изучении предельных структурных модификаций высокомолекулярных веществ кристаллического или аморфного строения, а на изучении реальных структур этих веществ и раскрытия природы их отклонения от предельных состояний, известных под названием «структурной дефектности», ответственной за отличие физико-механических свойств этих веществ и их поведение при эксплуатации. С этим, повидимому, связаны и причины малого значения энергетического члена в уравнении состояния при деформации высокомолекулярных веществ, показанное на примере незагруженных резин.

В заключение VII конференция, во исполнение решений предыдущей конференции, обсудила и в основном одобрила подготовленный комиссией под руководством профессора В. В. Коршака проект систематики и номенклатуры химического строения высокомолекулярных веществ. В основу этой рациональной номенклатуры положено строение основной цепи макромолекулы. Приставка «поли» указывает на высокомолекулярный характер этого соединения. Вслед за этой приставкой ставится квадратная скобка, в которой указывается число и расположение заместителей с соответствующим обозначением процентной молярной доли каждого из них, а в круглых скобках указывается название основного повторяющегося звена, образующего цепь макромолекулы. Например для некоторых общеизвестных высокомолекулярных веществ это рациональное обозначение должно быть следующим:

1. Полистирол — поли [фенил (этилен)].
2. Поливинилхлорид — поли [хлор (этилен)].
3. Поливинилиден — поли [1, 1-дихлор (этилен)].
4. Каучук — поли [2-метил (бутенилен)].
5. Виньон (сополимер винилхлорида и винилацетата) — поли [75 хлор (этилен) 25 ацетокси (этилен)].
6. Поликапролактам (капрон) — поли (аминокапролеин).
7. Политен — поли (метилен).

Несомненно, что эта большая и плодотворная работа советских ученых является лишь начальным этапом создания новой и рациональной номенклатуры и систематики химического строения высокомолекулярных соединений, но и она уже сейчас дает возможность представить себе все многообразие этого нового класса органических соединений, возможность существования которых вытекает из учения А. М. Бутлерова о строении химических молекул. Простое сравнение этого безграничного числа возможных соединений с тем небольшим числом веществ, известных нам сейчас, показывает, какое необозримое поле деятельности имеет химия высокомолекулярных соединений.

Конференция отметила советский приоритет в разработке этого вопроса, указав при этом, что впервые он был обсужден в 1949 г. на VI конференции по высокомолекулярным соединениям.

На заключительном заседании VII конференция с большим подъемом приняла приветствие великому вождю и учителю, другу советской науки, товарищу И. В. Сталину. В конце заседания были обсуждены и приняты решения, определяющие дальнейшие организационные мероприятия по содействию успешному развитию в СССР науки о высокомолекулярных соединениях.

Ниже приводятся решения VII конференции по итогам своей работы.

РЕШЕНИЕ

VII конференции по высокомолекулярным соединениям, происходившей в Москве 9—12 июня 1952 г., по итогам работы конференции.

1. VII конференция по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений обсудила 45 докладов, посвященных общим вопросам теории строения и свойств важнейших полимеров — каучуков, пластмасс, природных и синтетических волокон. Широкое обсуждение основных химических и физико-химических закономерностей, определяющих механизм полимеризационных и конденсационных процессов, вулканизацию каучуков и механические свойства реальных высокомолекулярных веществ, показало значительное расширение масштаба научно-исследовательских работ в области полимеров в Советском Союзе.

2. Отмечая плодотворность широкой открытой дискуссии на основе предварительно опубликованных докладов, впервые примененной на предыдущей VI конференции высокомолекулярных соединений, VII конференция считает необходимым подтвердить целесообразность этого опыта и рекомендовать его для дальнейшего применения.

3. Исходя из результатов дискуссии, VII конференция считает важным отметить следующие, выдвинутые в ходе обсуждения рекомендации.

1) Ввиду важного значения механических свойств и специфики структурных превращений в полимерах для их практического применения, а также существования

различных точек зрения на природу и связь этих явлений, и учитывая необходимость дальнейшего развития теории, связывающей структуру и свойства полимеров, провести в ближайшее время специальное совещание по природе эластичности и термодинамике каучукоподобных полимеров.

2) Признать крайне необходимым расширение методического подхода к изучению процессов гидролиза и других химических превращений в целлюлозе, учитывающего взаимную связь между химическими и физическими факторами.

3) В связи с обсуждением доклада профессора М. Ф. Шостаковского по механизму распада перекиси бензоила в процессе полимеризации считать целесообразным провести совместную проверку эксперимента силами заинтересованных лабораторий ИОХ АН СССР и Физико-химического института имени Карпова.

4) В связи с большим количеством накопившихся существенно важных результатов по изучению химических и физико-химических превращений целлюлозы, а также в связи с задачами, поставленными партией и правительством по хлопководству, считать желательным в 1953 г. провести совещание по химии целлюлозы и хлопка.

4. Конференция полагает, что опыт проведения широких открытых дискуссий на периодических конференциях по высокомолекулярным соединениям следует продолжить, внеся при этом изменение в их организацию, предусмотрев созыв очередной конференции по небольшому числу проблемных докладов ведущих ученых в области высокомолекулярных соединений.

5. Следующие очередные конференции по общим вопросам физики и химии полимеров на основе новой их организации проводить один раз в два года.

Установить срок созыва VIII конференции — конец 1953 г. Признать наиболее целесообразным проводить в дальнейшем публикацию докладов перед открытием конференции в специальном выпуске одного из химических журналов Академии Наук.

6. Для наиболее конкретного обсуждения основных научно-технических направлений одобрить уже имеющийся опыт по созыву более узких тематических совещаний.

7. VII конференция высокомолекулярных соединений, заслушав и обсудив доклад профессора В. В. Коршака о систематике и номенклатуре химического строения высокомолекулярных соединений, представленный им от имени комиссии высокомолекулярных соединений, в основном одобряет проект, разработанный под руководством проф. В. В. Коршака.

Конференция считает необходимым отметить советский приоритет постановки этого вопроса, впервые выдвинутого на VI конференции высокомолекулярных соединений в 1949 г., а также оригинальность ряда основных положений обсужденного проекта систематики и номенклатуры высокомолекулярных соединений.

8. Исходя из этого, VII конференция по высокомолекулярным соединениям предлагает комиссии, выделенной для завершения этой работы, в составе: проф. В. В. Коршака — председатель комиссии, проф. Б. А. Догадкина, проф. Б. А. Долгоплоска, члена-корр. С. Н. Данилова, проф. Б. Н. Рутовского, канд. хим. наук Г. С Колесникова, учесть все замечания, высказанные на конференции, и опубликовать доклад в журнале «Известия АН СССР, Отделение химических наук» и «Успехах химии» для обсуждения в печати в течение 6 месяцев деталей проекта и уточнения основных его положений.

Поручить комиссии по высокомолекулярным соединениям по истечении указанного срока утвердить новую номенклатуру и систематику и наметить пути применения этой систематики и номенклатуры.

9. Исходя из положительного опыта подготовительной разработки вопроса систематики и номенклатуры химического строения полимеров и учитывая назревшую необходимость аналогичной работы в области физики и физической химии полимеров, создать комиссию в составе: проф. Б. А. Догадкина (председатель комиссии), члена-корр. АН СССР А. П. Александрова, проф. В. Н. Цветкова, доктора хим. наук Х. С. Багдасарьяна, доктора хим. наук Г. Л. Слонимского, проф. С. С. Воюцкого, проф. С. И. Соколова, канд. хим. наук Ю. М. Малинского.

Поручить комиссии провести свою работу в период между VII и VIII конференциями и результаты работы в виде проекта представить от имени комиссии В. М. С. на обсуждение VIII конференции по высокомолекулярным соединениям.

10. Конференция отмечает своевременность и крайнюю необходимость организации академического журнала по химии и физике высокомолекулярных соединений и поручает комиссии по В. М. С. возбудить ходатайство перед ОХН и Президиумом АН СССР по вопросу создания журнала с 1. I. 1953 г.

11. Поручить комиссии по В. М. С. обсудить вопрос о возможностях подготовки и издания трудов по истории развития отечественной науки о высокомолекулярных соединениях.

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН СССР, ПОСВЯЩЕННОЕ 75-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА А. Е. АРБУЗОВА

23 сентября 1952 г. в Москве состоялось общее собрание Отделения химических наук АН СССР, посвященное 75-летию со дня рождения выдающегося ученого-химика и общественного деятеля — акад. Александра Ерминингельдовича Арбузова.

Значение научной, педагогической и общественной деятельности акад. А. Е. Арбузова охарактеризовал в своем вступительном слове при открытии собрания академик-секретарь Отделения химических наук АН СССР акад. М. М. Дубинин.

«Являясь воспитанником знаменитой Казанской школы химиков и учеником А. М. Зайцева, Александр Ерминингельдович более 50 лет с честью несет славное знамя отечественной науки...,— так начал свою речь М. М. Дубинин.— А. Е. Арбузов является достойным продолжателем и хранителем традиций этой замечательной школы; им создана большая химическая школа, в которой на высокой ступени стоит органический синтез. Широкое применение в работах школы нашел и физический метод исследования. Существенное значение имеют работы Александра Ерминингельдовича в области истории отечественной химической науки. Много сделал он для подготовки молодых научных кадров. Вся деятельность Александра Ерминингельдовича представляет высокий пример неутомимого труда, преданности науке, преданности народу и делу партии Ленина — Сталина».

На собрании Отделения были заслушаны доклады: акад. А. Е. Арбузова — «Циклические эфиры фосфористой кислоты», члена-корр. АН СССР Б. А. Арбузова — «Работы А. Е. Арбузова и его школы в области органических производных фосфора за последние 5 лет», проф. А. Н. Пудовика — «Новый метод синтеза эфиров фосфиновой и тиофосфиновой кислот».

50 лет назад А. Е. Арбузов, тогда еще начинающий научный работник, обратил внимание на полную неизученность, более того — запутанность вопроса о строении фосфористой кислоты и ее органических производных. Александр Ерминингельдович решил этот вопрос сделать темой своих самостоятельных исследований. Применив теорию химического строения А. М. Бутлерова к изучению проблемы о строении фосфористой кислоты и ее производных, молодой Арбузов на обширном экспериментальном материале блестяще разрешил поставленную перед собой задачу. Работы акад. А. Е. Арбузова и его многочисленных учеников развились в интереснейшую с теоретической и практической стороны область органической химии. Особенно полно были изучены синтезы и реакции, в которых производные трехвалентного фосфора превращаются при некоторых условиях в производные пятивалентного фосфора. Эти реакции получили в химии название «арбузовской перегруппировки». К настоящему времени синтезированы тысячи фосфорорганических соединений и изучены более 300 случаев «арбузовской перегруппировки».

А. Е. Арбузов в своем докладе изложил результаты работ в области так называемых циклических эфиров фосфористой кислоты. В настоящее время эта до сих пор неизученная область химии представлена большим числом синтезированных соединений. Среди них многие представляют практический интерес. Некоторые соединения обладают хорошими инсектисидными свойствами и имеют перспективы найти применение в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур, а ряд соединений, являясь веществами, сильно действующими физиологически на теплокровных животных, имеют перспективы применения в медицинской практике.

Многие представители циклических эфиров фосфористой кислоты и продукты их превращений пока еще имеют чисто теоретический интерес, но нет сомнения, что некоторые из них найдут себе практическое применение.

В обзорном докладе члена-корр. АН СССР Б. А. Арбузова были обрисованы главнейшие направления работы акад. А. Е. Арбузова и его школы за последние 5 лет. Основным направлением являлось изучение эфиров фосфористой кислоты и так называемой «арбузовской перегруппировки» этих эфиров. В результате исследований получено много неизвестных ранее соединений, в том числе совершенно новые типы органических производных фосфора со связью фосфор — олово, фосфор — кремний. А. Е. Арбузовым и его учениками показано, что между органическими производными фосфора и чисто органическими соединениями имеется глубокое сходство.

Значительным успехом в синтезе фосфорорганических соединений было открытие новых методов синтеза эфиров разнообразных фосфиновых кислот путем присоединения диалкилфосфористых кислот к непредельным соединениям, альдегидам и кетонам. А. Е. Арбузов еще в 1930 г. впервые получил эфиры субфосфорной и пирофосфористой кислот и впервые в чистом виде выделил эфиры пирофосфористой кислоты. Последние обладают хорошими инсектисидными свойствами и представляют практический интерес.

В Химическом институте Казанского филиала АН СССР в течение истекших пяти лет проводилась интенсивная исследовательская работа в области фосфорорганических инсектисидов, а в Химическом институте им. А. М. Бутлерова при Казанском университете проведена большая работа по изучению комплексных соединений фосфористых эфиров и по применению физических методов к изучению строения органических производных фосфора и других органических соединений.

Исследование органических производных фосфора ведется акад. А. Е. Арбузовым и его школой широким фронтом. Эта область далеко не исчерпала себя и обещает дать много интересного как в теоретическом, так и в практическом отношениях.

В докладе проф. А. Н. Пудовика описан новый метод синтеза эфиров фосфиновых и тиофосфиновых кислот, заключающийся в присоединении диалкилфосфористых, диалкилтиофосфористых, арил- и алкилфосфинистых кислот к непредельным соединениям электрофильного типа в присутствии щелочных катализаторов. Присоединением диалкилфосфористых и диалкилтиофосфористых кислот к различным α, β-непредельным кетонам с высокими выходами были получены эфиры кетофосфиновых и кетотиофосфиновых кислот, а к α, β-непредельным альдегидам — эфиры непредельных оксифосфиновых и окситиофосфиновых кислот. В первом случае присоединение идет по двойной связи, во втором — по карбонильной группе. Присоединением диалкилтиофосфористых кислот к предельным альдегидам и кетонам были получены различные эфиры окситиофосфиновых кислот. В результате присоединения диалкилфосфористых, диалкилтиофосфористых, арил- и алкилфосфинистых кислот к эфирам непредельных карбоновых кислот с хорошими выходами были получены разнообразные по строению эфиры фосфонкарбоновых кислот. Диалкилфосфористые и диалкилтиофосфористые кислоты легко присоединяются к эфирам двухосновных непредельных кислот — малеиновой и аустилендикарбоновой с образованием эфиров фосфон- и дифосфонянтарной кислот. Показано, что диалкилфосфористые и диалкилтиофосфористые кислоты в присутствии щелочных катализаторов весьма легко присоединяются к непредельным нитрилам, эфирам непредельных спиртов этилиден- и бензалиденмалоновому и ацетоуксусному эфирам. Разработан новый метод синтеза аминофосфиновых эфиров, заключающийся в присоединении диалкилфосфористых кислот и других кислот фосфора к иминам. Показано, что разнообразные по строению эфиры фосфиновых кислот могут быть получены присоединением различных нуклеофильных реагентов (аммиак и амины, сероводород и меркаптаны, диалкилфосфористые кислоты, малоновые, ацетоуксусный и цианоуксусный эфиры и их гомологи и др.) к эфирам винилфосфиновой кислоты. Всего при помощи открытого и разработанного нового метода синтеза фосфиновых и тиофосфиновых эфиров к настоящему времени получено более 150 новых соединений.

Все три доклада были заслушаны с большим вниманием, о чем свидетельствовали многочисленные вопросы к докладчикам и оживленные прения по докладам. В прениях приняли участие: академики В. М. Родионов и М. М. Дубинин, члены-корреспонденты АН СССР В. И. Спицын, И. А. Казарновский, С. З. Рогинский, Б. В. Некрасов и др.

Ко дню юбилея на имя А. Е. Арбузова получено много приветственных адресов и телеграмм. Приветствия получены от Президиума Академии Наук СССР, Отделения химических наук АН СССР, Министра высшего образования, Московского государственного университета, Казанского государственного университета, Совета филиалов и баз АН СССР, Казанского филиала АН СССР, Казанского химико-технологического института, Физико-химического института им. Карпова, Института общей и неорганической химии им. Курнакова АН СССР, Института физической химии АН СССР, Института органической химии АН СССР, Института истории естествознания АН СССР, Комиссии по истории химии, Всесоюзного общества по распространению политических и научных знаний, Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, завода химико-лабораторной посуды, завода им. Ленина, редакции журнала «Природа» и др.

Всесоюзное химическое общество им. Д. И. Менделеева поднесло А. Е. Арбузову диплом почетного члена Общества.

ЗАСЕДАНИЕ КОМИССИИ ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНОГО НАСЛЕДИЯ И ИЗДАНИЮ ТРУДОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

26 сентября 1952 г. под председательством акад. А. В. Топчиева состоялось первое пленарное заседание Комиссии по разработке научного наследия и изданию трудов Д. И. Менделеева. Организованная при Президиуме Академии Наук СССР комиссия, в которую вошли академики А. В. Топчиев, М. М. Дубинин, А. Н. Теренин, член-корр. АН СССР П. Я. Кочина, заместитель министра высшего образования М. А. Прокофьев, член-корр. Академии педагогических наук Б. М. Кедров, профессора С. А. Щукарев, М. П. Вукалович, А. В. Сторонкин, доктора хим. наук К. Т. Порошин и В. П. Барзаковский и доц. Ю. К. Новодранов, объединила людей различной специальности, что и соответствует широте научных интересов Д. И. Менделеева.

Президиум Академии Наук возложил на комиссию координацию и разработку научного наследия Менделеева, издание избранных работ и сочинений, а также публикацию новых архивных материалов. Одновременно значительно расширяет свою

деятельность Архив-музей Д. И. Менделеева при Ленинградском государственном университете им. А. А. Жданова, где должны быть сконцентрированы все архивные материалы, оставшиеся после Менделеева (частично в виде фотокопий).

В издававшихся до сих пор сочинениях Менделеева не учитывались поправки и важные дополнения, вносившиеся им в ранее опубликованные работы. Даже в тех немногих архивных материалах, которые были опубликованы, допущены искажения текста Менделеева и извращение его мысли. Исследователи творчества Менделеева должны провести большую текстологическую работу, тщательно расшифровать его рукописи.

На заседании комиссии был обсужден подготовленный к печати том, содержащий новые материалы Менделеева об открытии и разработке периодического закона. Выступивший по этому вопросу Б. М. Кедров указал, что за последние три года дочь Менделеева — М. Д. Менделеева (недавно скончавшаяся), Т. С. Кудрявцева и Б. М. Кедров нашли и расшифровали значительное количество новых материалов Менделеева, относящихся к периоду между февралем 1869 г. и июлем 1871 г. Как раз в это время Менделеев разрабатывал и уточнял свой периодический закон химических элементов.

В эти материалы входят: 37 различных вариантов таблиц химических элементов, выражающих периодическую зависимость свойств элементов от атомного веса, больше 20 до сего времени не опубликованных рукописей, среди которых особенно важны неизвестные статьи Менделеева «К системе элементов» (осень 1870 г.), «О некоторых так называемых молекулярных соединениях» (конец 1871 г.), «О полимеризации в минеральных веществах» (осень 1871 г.), 28 мелких заметок, черновых набросков и планов исследований, 7 писем и записок, касающихся работы над периодическим законом.

Большую ценность представляет гектографированный курс лекций Дмитрия Ивановича по неорганической химии (40 стр.), читанный зимой 1870—71 г., и особенно важен научный дневник, первые 65 страниц которого составляют записи мыслей о периодическом законе и планы публичных лекций по философским вопросам химии и всего естествознания.

Составители сборника подразделили весь этот богатейший материал на 19 тематических публикаций, отражающих в хронологической последовательности работу Менделеева над периодическим законом в 1869—1871 годах.

Через все эти материалы красной нитью проходит стремление Менделеева усовершенствовать свою периодическую систему элементов, довести свое великое открытие до его полного завершения. Б. М. Кедров показывает, что такое усовершенствование Менделеев осуществлял тремя, тесно связанными между собой приемами. Первый, главный прием — сдваивание длинных рядов и превращение таким образом длинной таблицы элементов в короткую, восьмигрупповую, при этом выделяются четные и нечетные ряды в системе, что имеет громадное значение для детального выяснения характера периодической зависимости свойств от атомного веса элементов. Второй прием состоял в нахождении зависимости различных свойств от атомного веса. Так, уже в феврале 1869 г., т. е. за год до Л. Мейера, Менделеев описал общий вид кривой атомных объемов. Наконец, третий прием усовершенствования таблицы заключался во включении в нее не вошедших ранее элементов, изменении их мест, сопровождаемом изменением атомных весов. Одновременно с этим уже в самых ранних набросках системы Дмитрий Иванович описывает свойства еще неизвестных элементов, которые должны заполнить пустующие места системы.

Новые материалы показали, что в самом начале своего открытия периодической законности Менделеев пришел к предположению о существовании элементов между водородом и литием с атомным весом 2, между фтором и натрием с атомным весом 20—21 и между хлором и калием с атомным весом 36. Много позже были найдены инертные газы — гелий, неон и аргон с атомными весами, близкими к тем, которые предсказал Менделеев.

Новые менделеевские рукописи, которые должны составить первый том серии «Д. И. Менделеев, научный архив», свидетельствует о том, что Менделеев делал целый ряд глубочайших научных предвидений, которые оставались неизвестными до сих пор. Публикуемые материалы позволяют проникнуть в самую лабораторию научного творчества ученого, проследить, иногда до мельчайших деталей, как подготовлялись и как протекали его великие открытия. Проф. Кедров указал на большие трудности, которые пришлось преодолеть составителям сборника при расшифровке рукописей и уточнении дат их написания.

Все принявшие участие в обсуждении издания новых материалов Менделеева подчеркивали их большую ценность и своевременность опубликования. Член-корр. АН СССР А. Ф. Капустинский, подчеркивая гигантскую работу, выполненную Дмитрием Ивановичем, в результате которой был вскрыт важнейший закон природы, указал, что в настоящее время химические институты Академии Наук не ведут больших исследований, развивающих и дополняющих периодический закон. Наша задача состоит теперь не только в изучении творчества Менделеева, но и в продолжении важнейших химических исследований, начатых Менделеевым в связи с разработкой им периодического закона. Это особенно диктуется тем, что в капиталистических странах наблюдается стремление принизить значение Менделеева в развитии химии и связать периодический закон с другими именами. Капустинский считает, что изда-

ние сочинений Менделеева должо быть унифицировано и должно выходить в виде обширной серии однотипных книг.

Акад. А. Е. Арбузов считает необходимым подробнее изучить взгляды Менделеева на строение химических соединений. Необходимо более детально осветить научное общение двух гигантов химической мысли — Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова. Важно, чтобы в комментариях, которые будут даваться в сборнике, перед читателями по возможности был воссоздан ход мыслей Менделеева. Помимо справочных комментариев, необходимо дать общий обзор развития периодического закона.

Проф. М. П. Вукалович отметил, что Менделеев много работал в области энергетики и термодинамики. Им было дано впервые определение критической температуры, были произведены многочисленные исследования в области критического состояния и разработаны соответствующие приборы для таких исследований. Менделеевым были проведены также большие работы в области топлива, в частности подземной газификации углей. Вукалович считает целесообразным издать отдельный том, посвященный работам Менделеева в области термодинамики, топлива, теплотехники и энергетики.

Акад. М. М. Дубинин полагает, что в подготовленной книге о работах Менделеева по периодическому закону должно быть дано название, которое отражало бы ее содержание.

Доктор хим. наук К. Т. Порошин, указывая, что даже во многих книгах, вышедших в СССР (особенно переводных), периодический закон не связывается с именем его создателя — Д. И. Менделеева, считает необходимым выпустить несколько типов изданий: а) избранные сочинения Менделеева в 5—6 томах, б) несколько томов в серии «Классики науки», в) издание сборников новых архивных материалов, г) научно-популярную литературу, освещающую отдельные стороны деятельности Менделеева.

С замечаниями по обсуждаемым вопросам выступили также член-корр. АН СССР И. А. Изгарышев, доктор хим. наук В. Н. Барзаковский, Т. С. Кудрявцева.

Акад. А. В. Топчиев в своем выступлении указал, что новые материалы о периодическом законе позволяют неизмеримо полнее представить глубину теоретической мысли нашего великого ученого. Изучение наследия Менделеева должно побудить наших советских ученых к теоретическим исследованиям, поднимающим естествознание на новую ступень. В институтах должны быть созданы теоретические группы для разработки общих научных проблем. Менделеев — величайший теоретик, взгляды и мысли которого и по сей день являются путеводной нитью в разработке важнейших разделов современного теоретического естествознания. В многочисленных наших лабораториях накоплен громадный экспериментальный материал, который должен быть теперь обобщен и теоретически осмыслен.

Необходимо, чтобы Менделеев стал известен в самых широких массах. Комиссия, помимо обширной издательской деятельности, должна проводить заседания с постановкой докладов о деятельности Менделеева. Свои заседания комиссия предполагает проводить в Москве и Ленинграде. В заключение акад. А. В. Топчиев выразил надежду, что число исследователей творчества Менделеева теперь значительно возрастет и мы сможем воссоздать всю многогранную фигуру великого ученого.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1952

УКАЗАТЕЛИ ЖУРНАЛА

ИЗВЕСТИЯ АН СССР ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

за 1952 г.

I. АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агеев Н. В. и Гусева Л. Н. № 1, 31
Акимов Г. В. см. Гурвич Л. Я.
Андреев Е. А. и Кавтарадзе Н. Н. № 6, 102
Арбузов А. Е. № 1, 3
— и Бастанова М. Ш. № 3, 459, № 5, 831
— и Валитова Ф. Г. № 5, 801
— и Зороастрова В. М. № 3, 453; № 5, 770; № 5, 779; № 5, 789; № 5, 809; № 5, 818; № 5, 826
— и Шапшинская О. М. № 5, 842
Арбузов Б. А. № 1, 14
— , Виноградова В. С. № 3, 505; 507; № 5, 865; № 5, 882
— и Гречкин Н. П. № 1, 121
— , Ризположенский Н. И. № 5, 847; № 5, 854; № 5, 956
— и Шавша Т. Г. № 5, 875
Арбузов Ю. А. № 2, 344; № 3, 547; № 4, 658
— и Гарбург М. М. № 3, 556
— и Марковская А. № 2, 363
— и Мастрюкова Т. А. № 4, 665
— , Федюкина Н. Л., Шавырина В. В. и Шепелева Р. И. № 3, 566
— , Хмельницкий Л. И. № 4, 766
Баженов Н. М., Волькенштейн М. В. № 2, 334
Баранова Л. И. см. Капустинский А. Ф.
Барон В. В. см. Савицкий Е. М.
Бастанова М. Ш. см. Арбузов А. Е.
Батуев М. И. см. Эйдус Я. Т.
Башкиров А. Н. см. Каган Ю. Б.
Безингер Н. Н. см. Родионов В. М.
Беринг Б. П. и Серпинский В. В. № 6, 997
Богданова А. В. см. Шостаковский М. Ф.
Брицке Э. В. К 70-летию со дня рождения № 2, 209
Бундель Ю. Г. см. Реутов О. А.
Быков В. Т. № 4, 583
— , Лукьянович В. М., Радушкевич Л. В. № 3, 406
Быков Г. В. № 2, 367

Ваграмян А. Т. и Сутягина А. А. № 3, 410
Валитова Ф. Г. см. Арбузов А. Е.
Васильева Е. И. см. Несмеянов А. Н.
Вассерберг В. Э. см. Рубинштейн А. М.
Виноградова В. С. см. Арбузов Б. А.
Виноградова С. В. см. Коршак В. В.
Волкова З. С. см. Шостаковский М. Ф.
Волштейн Л. М. № 2, 248
Волькенштейн М. В. см. Баженов Н. М.
— и Колодина Н. С., № 6, 1033

Гаврилова А. Е. см. Гоникберг М. Г.
Гарбург М. М. см. Арбузов Ю. А.
Герштейн Н. М. см. Шостаковский М. Ф.
Гольдфарб Я. Л. см. Жукова К. А.
— и Кондакова М. С. № 6, 1131
Гоникберг М. Г., Гаврилов А. Е., Казанский Б. А. № 1, 157
Гречкин Н. П. см. Арбузов Б. А.
Гринберг А. А. и Яцимирский К. Б. № 2, 211
Гусева И. В. см. Эйдус Я. Т.
Гусева Л. Н. см. Агеев Н. В.
Гурвич Л. Я. и Акимов Г. В. № 3, 385

Дубинин М. М. № 4, 577
Дяткина М. Е. см. Сыркин Я. К.
Елагина Н. В. см. Зелинский Н. Д.
Ершов Н. И. см. Эйдус Я. Т.
Жукова К. А. см. Гольдфарб Я. Л.
— , Кондакова М. С. и Гольдфарб Я. Л. № 4, 743

Завьялов С. И. см. Назаров И. Н.
Заметаева Г. А. см. Пудовик А. Н.
Зеленская М. Г. см. Шостаковский М. Ф.
Зелинский Н. Д. и Елагина Н. В. № 3, 433
— см. Эйдус Я. Т.
Зороастрова В. М. см. Арбузов А. Е.
Иванов Б. Е. см. Пудовик А. Н.
Иванов В. И. см. Каверзнева Е. Д.

Кабачник М. И. и Мастрюкова Т. А. № 4, 727
— и Медведь Т. Я. № 3, 540
Каверзнева Е. Д., Иванов В. И. и Салова А. С. № 1, 185; № 4, 751
Кавтарадзе Н. И. см. Андреев Е. А.
Каган Ю. Б., Крюков Ю. Б., Камзолкина Е. В., Башкиров А. Н. № 4, 649
Казанский Б. А. см. Гоникберг М. Г.
— , Лукина М. Ю. № 2, 314
— , Попова Н. И. № 3, 422
Камай Гильм № 5, 923
— и Чадаева Н. А. № 5, 908
Камзолкина Е. В. см. Каган Ю. Б.
Капустинский А. Ф., Баранова Л. И. № 6, 1122
— и Самойлов О. Я. № 2, 218
Кейер Н. П. № 4, 616
Кирсанов А. В. № 4, 710
Киселева Т. С. см. Родионов В. М.
Клейменова В. М. см. Тимофеева Е. А.
Кнунянц И. Л., Фокин А. В. № 2, 261
Ковальская М. Л. см. Никитин Б. А.

Кондакова М. С. см. Гольдфарб Я. Л.
— см. Жукова К. А.
Корчемкина М. В. см. Пудовик А. Н.
Коршак В. В. и Виноградова С. В. № 1, 180; № 6, 1109
— и Рогожин С. В. № 3, 531
— и Соболева Т. А. № 3, 526
Кочетков Н. К., Несмеянов А. Н. и Семенов Н. А. № 1, 87
Крюков Ю. Б. см. Каган Ю. Б.
Куртев Б. И. см. Родионов В. М.
Кучеров В. Ф. см. Назаров И. Н.
Левит А. М. см. Фрейдлин Л. Х.
Левицкий И. И. см. Шуйкин Н. И.
Лукина М. Ю. см. Казанский Б. А.
Лукьянович В. М. см. Быков В. Т.
Ляшенко В. С. № 2, 230
Макаров С. З. и Чамова В. Н. № 4, 632
Марголис Л. Я. и Тодес О. М. № 1, 52
— и Плышевская Е. Г. № 3, 415
Марковская А. см. Арбузов Ю. А.
Мастрюкова Т. А. см. Арбузов Ю. А.
— см. Кабачник М. И.
Мацоян С. Г. см. Назаров И. Н.
Медведь Т. Я. см. Кабачник М. И.
Медзыховская Н. А. см. Шостаковский М. Ф.
Мещеряков А. П. и Петрова Л. В. № 1, 152
Миначев Х. М., Шуйкин Н. И. и Рождественская И. Д. № 4, 603
Миронов В. Ф. см. Петров А. Д.
Михантьев Б. И. см. Шостаковский М. Ф.
Мухачева О. А. см. Разумов А. И.
Назаров И. Н. и Завьялов С. И. № 2, 300; № 3, 437; № 4, 703
— , Кучеров В. Ф. № 2, 289;
— , — , Терехова Л. Н. № 3, 442
— Мацоян С. Г., Руденко В. А. № 6, 1057; 6, 1069
Некрасова В. А. и Шуйкин Н. И. № 3, 495; № 4, 646
Несмеянов А. Н. № 1, 196
— см. Кочетков Н. К.
— см. Ногина О. В.
— , Сазонова В. А., Васильева Е. И. № 1, 78
— , Фрейдлина Р. Х., Ногина О. В. № 6, 1037
Нетерман В. А. см. Шостаковский М. Ф.
Никитин Б. А. и Ковальская М. П. № 1, 24
Ногина О. В. см. Несмеянов А. Н.
— Фрейдлина Р. Х., Несмеянов А. Н. № 1, 74
Овчинникова Н. Н. см. Шостаковский М. Ф.
Остроумова Л. Е. см. Шостоковский М. Ф.
Петров А. Д. и Куликова А. В. № 4, 763
— и Лаврищев В. П. № 6, 1125
— и Миронов В. Ф. № 4, 635
— и Никишин Г. И. № 6, 1128
— Чельцова М. А. и Чернышев А. Е. № 6, 1087
— и Чернышев Е. А. № 6, 1082
— и Щуковская Л. Л. № 3, 564
Петров Д. А. и Райковская Л. А. № 2, 225
Петрова Л. В. см. Мещеряков А. П.
Пилюгин Г. Т. № 2, 353; № 3, 512; 520; № 4, 736
Плышевская Е. Г. см. Марголис Л. Я.
Попова Н. И. см. Казанский Б. А.
Порошин К. Т. № 5, 972; № 6, 1105
Прибыткова Н. А. см. Рубинштейн А. М.
Прилежаева Е. Н., Шапиро Э. С. и Шостаковский М. Ф. № 3, 478.
Прянишникова М. А. см. Гольдфарб Я. Л.
Птицина Н. В. см. Федоров Б. П.
Птицына О. А. см. Реутов О. А.
Пудовик А. Н. № 5, 926
— , Заметаева Г. А. № 5, 932
— , Иванов Б. Е. № 5, 947
— , Имаев М. Г. № 5, 916
— , Корчемкина М. В. № 5, 940
— , Ярмухаметова Д. Х. № 4, 721; № 5 902
Пузицкий К. В. см. Эйдус Я. Т.
Радушкевич Л. В. № 6, 1008
— см. Быков В. Т.
Разумов А. И., Мухачева О. А., Сим-До-Хен № 5, 894
Раскин Я. Л. см. Шостаковский М. Ф.
Райковская Л. А. см. Петров Д. А.
Реутов О. А. и Бундель Ю. Г. № 6, 1041
— и Птицына О. А. № 1, 93
Ризположенский Н. И. см. Арбузов Б. А.
Рогинский С. З. и Яновский М. И. № 1, 59; № 1, 64
Рогожин С. В. см. Коршак В. В.
Родионов В. М. и Безингер Н. Н. № 4, 696; № 5, 962
— , Киселева Т. С. № 2, 278
— , Куртев Б. И. № 1, 113; № 2, 268
— , Федорова А. М. № 6, 1049
— , Ярцева Н. Г. № 1, 103
Рождественская И. Д. см. Миначев Х. М.
Рубинштейн А. М., Вассерберг В. Э., Прибыткова Н. А. № 2, 323
Руденко В. А. см. Назаров И. Н.
Савицкий Е. М. и Барон В. В. № 3, 392
Сазонова В. А. см. Несмеянов А. Н.
Салова А. С. см. Каверзнева Е. Д.
Самойлов О. Я. № 3, 398; № 4, 627
— см. Капустинский А. Ф.
Свешникова В. Н. № 1, 44
Семенов Н. А. см. Кочетков Н. К.
Серпинский В. В. см. Беринг Б. П.
Сидельковская Ф. П. см. Шостаковский М. Ф.
Сим-До-Хен см. Разумов А. И.
Соболева Т. А. см. Коршак В. В.
Сутягина А. А. см. Ваграмян А. Т.
Сыркин Я. К. и Дяткина М. Е. № 6, 1116
Терехова Л. Н. см. Назаров И. Н.
Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И., Клейменова В. М., № 3, 489
Тодес О. М. см. Марголис Л. Я.
Федоров Б. П. и Птицина Н. В. № 1, 124
Федюкина Н. Л. см. Арбузов Ю. А.
Феофанова Л. М. см. Шуйкин Н. И.
Фокин Н. В. см. Кнунянц И. Л.
Фрейдлин Л. Х., Левит А. М. № 1, 163
Фрейдлина Р. Х. № 3, 573
— см. Несмеянов А. Н.
— см. Ногина О. В.
Чадаева Н. А. см. Камай Гильм
Чамова В. Н. см. Макаров С. З.
Чекулаева И. А. см. Шостаковский М. Ф.
Челинцев Г. В. № 1, 190
Чельцова М. А. см. Петров А. Д.
Чернышев Е. А. см. Петров А. Д.
Шавша Т. Г. см. Арбузов Б. А.
Шавырина В. В. см. Арбузов Ю. А.
Шантарович П. С. № 1, 40; № 2, 243

Шапиро Э. С. см. Прилежаева Е. Н.
Шапшинская О. М. см. Арбузов А. Е.
Шепелева Р. И. см. Арбузов Ю. А.
Шостаковский М. Ф. и Богданова А. В. № 6, 1094
— , Герштейн Н. А. и Волкова З. С. № 4, 671;
— , — Раскин Я. Л. и Остроумова Л. Е. № 3, 471
— , Медзыховская Н. А. и Зеленская М. Г. № 4, 682
— , Михантьев Б. И. и Нетерман В. А. № 3, 484
—,—,—, Овчинникова Н. Н. № 6, 1099
—, см. Прилежаева Е. Н.
—, —, Зеленская М. Г. № 4, 690
—, Чекулаева И. А. и Герштейн Н. А. № 1, 172
Шуйкин Н. И. и Левицкий И. И. № 3, 498; № 4, 592
— см. Миначев Х. М.
— см. Некрасова В. А.
— см. Тимофеева Е. А.
— и Феофанова Л. М. № 1, 137
— см. Андреев Д. Н.
Щуковская Л. Л. см. Петров А. Д.
Эйдус Я. Т., Гусева И. В., № 6, 1075
— , Зелинский Н. Д., Пузицкий К. В. и Ершов Н. И. № 1, 145
— , Пузицкий К. В. и Батуев М. И. № 5, 978
Яновский М. И. см. Рогинский С. З.
Ярмухаметова Д. Х. см. Пудовик А. Н.
Ярцева Н. Г. см. Родионов В. М.
Яцимирский К. Б. см. Гринберг А. А.

II. ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбенты, пористая структура № 4, 577
Адсорбция смесей на неоднородных поверхностях № 1, 64
— этилена и пропилена на активном угле № 6, 997
Активная поверхность никеля № 4, 616
Алкилирование аммиака галоидопроизводными алканов и цикланов № 3, 495
Алкильные эфиры β-аминокислот, синтез № 4, 696
— — фосфористой кислоты, дехлорирование гексахлорэтана № 5, 923
Аллилсиланы, синтез и свойства № 3, 564
Алюминий хлористый, превращения метилциклогексана и толуола в контакте с ним № 1, 137
Амиды замещенные циклических эфиров фосфористой кислоты № 5, 789
— серной кислоты № 4, 710
Аминирование галоидалкилов № 4, 646
Аминоацетали, синтез № 1, 172
Аминокислоты, новый класс комплексных соединений хрома с аминокислотами № 2, 248
β-Аминокислоты, реакция Курциуса № 5, 962
— синтез алкильных эфиров № 4, 696
β-Аминомасляная кислота, синтез и превращения № 1, 103
Аминофосфиновые эфиры, новый метод синтеза № 5, 940
Аммиак, алкилирование его галоидопроизводными алканов и цикланов № 3, 495
Аналоги благородных газов, соединение их с фенолом № 1, 24
Антрацен, исследования в области производных № 1, 124
Арилазакарбоновые соли, синтез ароматических сурьмяноорганических соединений через арилазокарбоновые соли № 1, 93
N-Арилчетвертичные соли производных хинолина № 2, 353
1-Арил-3-оксипирролидины, синтез № 4, 766
Ароматические дикарбоновые кислоты, их полиэфиры № 3, 526
— мышьяковоорганические соединения, синтез № 6, 1041
— нитрозосоединения, присоединение 2,3-диметилбутадиена-1,3 № 3, 566
— сурьмяноорганические соединения, синтез № 1, 93
Ацетали этиленгликоля, синтез № 4, 671
1-Ацетилциклогексен, взаимодействие с карбоциклическими кетонами № 3, 437
Ацидолиз в реакции полиэтерификации № 1, 180
1-2-Бензантрил-10-метилфосфиновая кислота, синтез № 1, 121
Бекетов Н. Н. 125-летие со дня рождения № 3, 570
Белок, металлоорганические «биуретовые» комплексы № 5, 972
1-2-Бенз-9-метилантрил-10-метилфосфиновая кислота № 1, 121
Бензин майкопский, получение стирола дегидрогенизацией этилциклогексановой фракции № 3, 498
Бензол, сорбция природными сорбентами № 4, 583
Благородные газы и их аналоги № 1, 24
Бор, термохимия бора № 2, 218
Борная кислота, вязкость и структура эфиров № 5, 865
Брицке Э. В., К 75-летию со дня рождения № 2, 209
Бутадиен-1,3; взаимодействие с 1-хлор-1-нитрозоциклогексаном № 2, 363
— , присоединение к нитрозобензолу № 2, 344; № 3, 547
— присоединение к *p*-нитрозотолуолу № 4, 658
Бутлеров А. М., 90 лет теории химического строения № 1, 3
Ванадиевые контакты, изучение кислородного обмена № 3, 415
Винилирование жирных спиртов № 6, 1099
Винилкапролактам полимеризация в присутствии перекиси водорода № 4, 690
— синтез и полимеризация № 4, 682

Винилкетоны, конденсация с циклическими β-дикетонами № 2, 300
Виниловые эфиры высших жирных спиртов № 3, 484
— — синтез сернистых веществ на их основе № 3, 478
Винилфосфиновые эфиры, реакции фосфонэтилирования № 5, 916
Внутрикристаллическая ликвация № 2, 225
Восстановление 1-фенилпиррола № 3, 556
Вязкость диалкилфосфористых кислот № 3, 507
— эфиров фосфористой, фосфорной, тиофосфорной и борной кислот № 5, 865

Газы благородные. Соединения с фенолом № 1, 24
Галоиды, влияние природы и положения в молекуле на аминирование галоидалкилов № 4, 646
γ-Галоидалкенилы, поведение в синтезе Гриньяра-Вюрца № 6, 1087
Галоидалкилы, аминирование № 4, 646
Галоидные алкилы, действие на соли диалкилтиофосфорных кислот № 5, 842
Галоидоводородные кислоты, отщепление элементов от моногалоидопроизводных углеводородов ряда C_nH_{2n+2} № 1, 152
Галоидопроизводные алканов и цикланов № 3, 495
н. Гексан, его изомеризация № 1, 157
Гексахлорэтан, дехлорирование алкильными эфирами фосфористой кислоты № 5, 923
Гидратация ионов Li^+, Na^+, K^+, Cl^-, Br^-, J^- в водных растворах № 3, 392
Гидрирование диизокротила № 3, 422
Гидроконденсация окиси углерода с изобутиленом № 5, 978
Гипохлорит натрия, химические превращения целлюлозы при окислении гипохлоритом натрия № 4, 751
Гликольфосфористые кислоты; их эфиры № 5, 770; № 5, 779

Дегидратация пергидратов углекислого натрия № 4, 632
— спиртов № 1, 163
Дегидрогенизационный катализ, отравление платиновых катализаторов № 4, 603
Дегидрогенизация (каталическая) этилбензола № 4, 592
— этилциклогексановой фракции майкопского бензина № 3, 498
Деструкции белка, металлоорганические «биуретовые» комплексы продуктов деструкции № 6, 1105
Дехлорирование гексахлорэтана № 5, 923
Диалкилфосфористая кислота, вязкость и структура № 3, 507
— — присоединение к непредельным двухосновным кислотам № 5, 926
— — — к α-окисям № 5, 947
Диалкилтиофосфорные кислоты, действие галоидных алкилов на соли диалкилтиофосфорных кислот № 5, 849
Дибензгидрилтиофен, строение и свойства № 6, 1131
Диеновый синтез винилфосфиновых эфиров № 5, 916
Диеновые углеводороды, реакции с нитрозосоединениями № 2, 363; № 3, 566
Диизокротил, гидрирование № 3, 422
Дикарбоновые ароматические кислоты, их полиэфиры № 3, 526
Динамика адсорбции смесей на неоднородных поверхностях № 1, 64
Дипольные моменты диэфиров диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты № 5, 875

Дифференциальный изотопный метод, исследование активной поверхности никеля № 4, 616
Диэтиламиды эфиров фосфонмуравьиной кислоты № 5, 847
Диэфиры диэтиламидофосфонмуравьиной кислоты № 5, 875
Железо, катодная поляризация в окислителях № 3, 385
Жирные спирты, косвенное винилирование № 6, 1099
Закономерность трансвлияния № 5, 982
Заседание ОХН, посвященное 125-летию со дня рождения Н. Н. Бекетова № 3, 570
— , посвященное двухсотлетию основания М. В. Ломоносовым науки физической химии № 5, 988
Изатин, таутомерия № 3, 459
Изобутилен, гидроконденсация с окисью углерода № 5, 978
Изоксазолы, синтез на основе β-хлорвинилкетонов № 1, 87
Изомеризация н. гексана № 1, 157
Инертные разбавители, роль при каталитической дегидрогенизации этилбензола № 4, 592
Ионы Li^+, Na^+, K^+, Cl^-, Br^-, J^-, координационные числа № 3, 398
— Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}, координационные числа № 4, 627

Каолин трошковский, обессеривающее действие № 3, 489
Капиллярная конденсация, расчет вблизи точек контакта соприкасающихся сферических частиц № 6, 1008
Карбоновые кислоты, синтез непредельных α-алкоксиэтилиденэфиров № 3, 471
Карбостирил, таутомерия производных № 5, 831
Карбоцианины несимметричного строения № 4, 736
Карбоциклические кетоны, взаимодействие с 1-ацетилциклогексеном № 3, 437
Катализ дегидрогенизационный, отравление платиновых катализаторов № 4, 603
Катализаторы, Al_2O_3, влияние на их пористость и активность размеров элементарных кристалликов № 2, 323
— платиновые, отравление при дегидрогенизационном катализе № 4, 603
Каталическое алкилирование аммиака № 3, 495
Каталитическая гидроконденсация окиси углерода с олефинами № 1, 145
— дегидрогенизация этилбензола № 4, 592
Катодная поляризация железа в окислителях № 3, 385

Кетоны карбоциклические, взаимодействие с 1-ацетилциклогексеном № 3, 437
— непредельные циклические, реакция с треххлористым фосфором № 3, 540
— тетрациклические, синтез № 3, 442
Кинетика дегидратации спиртов № 1, 163
— полимеризации метилакрилата № 1, 40
— — соединений с сопряженными связями № 2, 243
Кислородный обмен на ванадиевых контактах № 3, 415
Кислородсодержащие соединения, роль в синтезе углеводородов № 4, 649
Кислоты алкилтиофосфиновые, алкилселенофосфиновые, диалкилфосфиновые; их эфиры № 5, 894
— алкилфосфиновые, парахоры № 5, 882
— β-аминомасляная, синтез и превращения № 1, 103
— 1,2-бензантрил-10-метилфосфиновая и 1,2-бенз-9-метилантрил-10-метилфосфиновая, синтез № 1, 121
— галоидоводородные, отщепление элементов галоидоводородных кислот от моногалоидопроизводных углеводородов ряда C_nH_{2n+2} № 1, 152
— диалкилфосфористые, вязкость и структура № 3, 507
— —присоединение к непредельным двухосновным кислотам № 5, 926
Кислоты диалкилфосфористые, присоединение к амиду и эфирам метакриловой кислоты № 4, 721
— диэтилтиофосфористая, присоединение к кетонам и альдегидам № 5, 932
— карбоновые, свойства непредельных α-алкоксиэтилдиенэфиров № 3, 471
— β-(β-нафтил)-β-аминопропионовая № 2, 268
— —, синтез и характеристика № 1, 113
— этилфосфинистая, превращения ее эфиров № 5, 854
— — неполные эфиры, № 5, 956
— β-(циклогексил)-β-аминопропионовая № 2, 278
Комплексы белка, металлоорганические «биуретовые» № 5, 972
Комплексные соединения, их устойчивость № 2, 211
— — хрома с аминокислотами № 2, 248
Конденсация циклических β-дикетонов № 2, 300
Контактные связи № 1, 196
Координационные числа ионов Li^+, Na^+, H^+, Cl^-, Br^-, J^- в водных растворах № 3, 398
— — — Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} в водных растворах № 4, 627
Красители цианиновые № 3, 512; № 3, 520
Кремнеуглеводороды непредельные, синтез и свойства № 6, 1128
Кремнеуглеводороды, синтез № 6, 1125
Кристаллы. Электронная плотность № 1, 31
Кристаллогидраты нитрата и хлорида уранила, свободные энергии и теплоты дегидратации № 6, 1122
Ломоносов, 240 лет со дня рождения № 2, 375
Магний. Каталитическое окисление этилена на хромите магния. № 1, 52
Магнийгалоидалкилы, механизм взаимодействия с β-силикогалогенидами №, 4, 635
Межатомные расстояния № 2, 367
Металлоорганические «биуретовые» комплексы белка № 5, 972
— — — продуктов деструкции белка № 6, 1105
Метилакрилат, полимеризация № 1, 40
— темновая полимеризация № 2, 243
Метилциклогексан, превращения в контакте с хлористым алюминием № 1, 137
Метод микротвердости № 2, 225
Моногалоидопроизводные углеводородов ряда C_nH_{2n+2}, отщепление элементов галоидоводородных кислот № 1, 152
Натрий, стереоизомерные энолаты № 1, 78
Неоднородные поверхности, теория хроматографии № 1, 59; 64
Неорганические кислоты, их цетиловые эфиры № 3, 505
Неполные эфиры этилфосфинистой кислоты № 5, 956
Непредельные α-алкоксиэтилиденэфиры карбоновых кислот № 3, 471
— кетоны циклические, реакция с треххлористым фосфором № 3, 540
Никель, влияние переменного тока на процесс электроосаждения никеля № 3, 410
— исследование активной поверхности № 4, 616
Никотин, спектры поглощения в ультрафиолете его производных № 4, 743
Нитробензол, присоединение бутадиена-1,3 № 2, 344; № 3, 547
— — циклогексадиена-1,3 № 4, 665
Нитрозосоединения ароматические, присоединение 2,3-диметилбутадиена-1,3 № 3, 566
—, реакции с диеновыми углеводородами № 2, 363
Нитрозотолуол, присоединение бутадиена-1,3 № 4, 658
Обессеривающее действие трошковского каолина № 3, 489
Окись углерода, гидроконденсация с изобутиленом № 5, 978
— — каталитическая гидроконденсация с олефинами № 1, 145
Окисление (каталитическое) этилена на хромите магния № 1, 52
Оксицеллюлоза, присутствие группировок углекислых эфиров и влияние их на определение уроновых карбоксильных групп № 1, 185
Олефины, каталитическая гидроконденсация окиси углерода с олефинами №, 1 145; № 5, 978; № 6, 1075
Оптическая деятельность триацетилцеллюлозы № 2, 334
Органическая химия (развитие) в свете учения А. М. Бутлерова № 1, 14
Ответ критикам новой структурной теории № 1, 190

Отравление платиновых катализаторов № 4, 603
Парахоры эфиров алкилфосфиновых кислот № 5, 882
Пергидраты углекислого натрия, термическая характеристика № 4, 632
Переменный ток, влияние на процесс электроосаждения никеля № 3, 410
Периодический закон Д. И. Менделеева и устойчивость комплексных соединений № 2, 211
Перфторолефины, реакции присоединения № 2, 261
Пиразолоновые производные № 6, 1049
Пиридин, спектры поглощения его производных № 4, 743
Пиримидиновые производные β-(β-нафтил)-β-аминопропионовой кислоты № 2, 268
Письмо в редакцию № 3, 573
Платиновые катализаторы, отравление при дегидрогенизационном катализе № 4, 603
Плотность электронная в кристаллах № 1, 31
Поверхности неоднородные, теория хроматографии № 1, 59; № 1, 64
Полимеризация винилкапролактама № 4, 682
— — в присутствии перекиси водорода № 4, 690
— метилакрилата № 1, 40
— — темновая № 2, 243
Полистирол, электронные спектры поглощения № 6, 1033
Полициклические соединения, синтез № 4, 703
Полиэтерификация, значение ацидолиза № 1, 180
Полиэфиры, взаимодействие макромолекул друг с другом № 6, 1109
— ароматических дикарбоновых кислот № 3, 526
Получение треххлористых алкоксититанов, № 6, 1037
Поляризация катодная железа в окислителях № 3, 385
Пористая структура адсорбентов № 4, 577
Превращения 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона № 6, 1069
Премии им. Д. И. Менделеева № 2, 379
Природные сорбенты, электронно-микроскопические исследования № 3, 406
Производные антрацена № 1, 124
— 1-этинилциклогексадиена-1,3 № 4, 763
Пропилен, адсорбция на активном угле № 6, 997
— влияние концентрации окиси углерода на гидроконденсацию пропилена № 1, 145
Разбавители инертные, роль при дегидрогенизации бензола № 4, 592
Развитие органической химии в свете учения А. М. Бутлерова № 1, 14
Распределение π-электронной плотности и межатомные расстояния № 2, 367
Растворимость во взаимной системе $CaSO_4$— HCl — H_2O при 55° № 1, 44
Реакция дегидратации, влияние размеров элементарных кристалликов на пористость и структуру Al_2O_3-катализаторов в реакции дегидратации №2, 323
Реакция Курциуса в ряду β-аминокислот № 5, 962
— полиэтерификации, значение ацидолиза № 1, 180
— присоединения перфторолефинов № 2, 261
— фосфонэтилирования и диенового синтеза с винилфосфиновыми эфирами № 5, 916
Свойства аллилсиланов № 3, 564
— дибензгидрилтиофена № 6, 1131
Сернистые вещества, синтез на основе простых виниловых эфиров, № 3, 478
β-Силикогалогениды, механизм взаимодействия с магнийгалоидалкилами № 4, 635
Синтез аллилсиланов № 3, 564
— алкильных эфиров β-аминокислот № 4, 696
— β-аминомасляной кислоты № 1, 103
— аминоацеталей № 1, 172
— аминофосфиновых эфиров № 5, 940
— 1-арил-3-оксипирролидинов № 4, 766
— арилзамещенных γ-пиперидонов № 6, 1057
— ароматических мышьяковоорганических соединений № 6, 1041
— — сурьмяноорганических соединений № 1, 93
— ацеталей этиленгликоля № 4, 671
— 1,2-бенз-9-метилантрил-10-метилфосфиновой кислоты № 1, 121
— 1,2-бензантрил-10-метилфосфиновой кислоты № 1, 121
— винилкапролактама № 4, 682
— виниловых эфиров высших жирных спиртов № 3, 484
— Гриньяра—Вюрца № 6, 1087
— изоксазолов на основе β-хлорвинилкетонов № 1, 87
— кремнеуглеводородов № 6, 1125
— β-(β-нафтил)-β-аминопропионовой кислоты № 1, 113
— моно- и диацеталей тетраметилбутиндиола № 6, 1094
— непредельных кремнеуглеводородов № 6, 1128
— 1-(α-пиридил)-4-пиперидонов № 6, 1057
— полициклических соединений № 4, 703
— Синтез и свойства ацилалей № 3, 471
— сернистых веществ № 3, 478
— тетрапропилметана, тетрабутилметана и тетрагексилсилана № 6, 1082
— тетрациклических кетонов № 3, 422
— углеводородов, роль кислородсодержащих соединений № 4 649
— — ряда циклобутана № 2, 314
— хлористых триалкоксититанов № 1, 74
— β-(циклогексил)-β-аминопропионовой кислоты № 2, 268
Система $CaSO_4$— KCl — H_2O, растворимость при 55° № 1, 44
— Cd — Zn, Cd — Pb, Cd — Sn, термодинамическое исследование № 2, 230
Смеси, динамика адсорбции на неоднородных поверхностях № 1, 64
Совещание по проблеме связи между химическим строением и фармакологическим действием № 1, 201

Совещание по основным проблемам научной фотографии № 1, 202
Соединения благородных газов и их аналогов с фенолом № 1, 24
— с сопряженными связями № 1, 40; № 2, 243
Соли N-арилчетвертичные производных хинолина № 2, 353
Сорбенты природные, структура № 4, 583
— — электронно-микроскопические исследования № 3, 406
Сорбция паров бензола природными сорбентами № 4, 583
Спектры поглощения в ультрафиолете производных пиридина и никотина № 4, 743
Спирты, кинетика дегидратации № 1, 163
— реакции с сульфидами фосфора № 4, 727
Сплавы системы Mg — Cd+ № 3, 392
Стереохимия циклических соединений № 2, 289
Стирол, получение контактно-каталитической дегидрогенизацией № 3, 498
Структура диалкилфосфористых кислот № 3, 507
— пористая адсорбентов № 4, 577
— природных сорбентов № 4, 583
«Структурная теория», новая № 1, 196
Сульфиды фосфора, реакции со спиртами № 4, 727
Сурьмяноорганические соединения (ароматические) № 1, 93
Таутомерия изатина № 3, 459
— производных карбостирила № 5, 831
Темновая полимеризация метилакрилата № 2, 243
«Теория резонанса или мезомерии» № 6, 1116
— химического строения А. М. Бутлерова № 1, 3
— хроматографии на неоднородных поверхностях № 1, 59; № 1, 64
Термодинамическое исследование систем № 2, 230
Термохимия бора № 2, 218
— и строение атомов № 2, 218
Тетрабутилметан, синтез и свойства № 6, 1082
Тетрагексилсилан, синтез и свойства №6, 1082
Тетрапропилметан, синтез и свойства №6, 1082
Тетрациклические кетоны, синтез № 3, 442
Тиофосфорная кислота, вязкость и структура эфиров № 5, 865
Толуол, превращения в контакте с хлористым алюминием № 1, 137
Трансвлияние, закономерности № 5, 982
Треххлористые алкоксититаны, получение № 6, 1037
Треххлористый фосфор, реакция с циклическими непредельными кетонами № 3, 540
Триалкоксититаны хлористые, синтез № 1, 74
Триацетилцеллюлоза, оптическая деятельность № 2, 334
Трошковский каолин, обессеривающее действие № 3, 489
Углеводороды диеновые, реакции с нитрозосоединениями № 2, 363
Углеводороды ряда циклобутана, синтез
— № 2, 314 синтез из окиси углерода и водорода № 4, 649
Углекислый натрий, термическая характеристика его пергидратов № 4, 632
Углекислые эфиры, присутствие в оксицеллюлозах № 1, 185
Уроновые карбоксильные группы, влияние на их определение в оксицеллюлозах присутствия группировок углекислых эфиров № 1, 185

1-Фенил-2,5-диметил-4-пиперидон, превращения № 6, 1069
1-Фенилпиррол, восстановление № 3, 556
Фенол. Соединения с благородными газами и их аналогами № 1, 24
Фосфаткальций трехзамещенный, кинетика дегидратации спиртов в его присутствии № 1, 163
Фосфонмуравьиная кислота, диэтиламиды ее эфиров № 5, 847
Фосфор треххлористый, реакция с циклическими непредельными кетонами № 3, 540
Фосфорная кислота, вязкость и структура ее эфиров № 5, 865
Фосфористый водород, каталитическое окисление № 6, 1021
Фосфористая кислота, замещенные амиды циклических эфиров № 5,789
— — комплексные соединения ее эфиров с солями двухвалентной платины № 5, 818
Фосфористая кислота, производные, содержащие циклогексиловый радикал № 5, 808
Фотография научная, основные проблемы № 1, 801

Химическое строение веществ, связь с фармакологическим действием № 1, 201
— — теория А. М. Бутлерова № 1, 3
Хинолин, N-арилчетвертичные соли его производных № 2, 353
Хлорангидриды диалкилфосфористых кислот, присоединения к α-окисям № 5, 947
— 1,2-дитиолэтанфосфористой кислоты № 3, 453
Хлорвинилкетоны, синтез изоксазолов на основе β-хлорвинилкетонов № 1, 87
Хлористые триалкоксититаны, синтез № 1, 74
Хром, комплексные соединения с аминокислотами № 2, 248
Хромит магния, каталитическое окисление этилена на хромите магния № 1, 52

Целлюлоза, химические превращения при окислении № 4, 751
Цетиловые эфиры неорганических кислот № 3, 505
Цианиновые красители № 3, 512; № 3, 520
Циклические β-дикетоны № 2, 300
Циклические непредельные кетоны, реакция с треххлористым фосфором № 3, 540
Циклические соединения № 2, 289
Циклические хлорангидриды α-аклилоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты № 5, 908

Циклические эфиры фосфористой кислоты, их замещенные амиды № 5, 789

Циклогексадиен-1, 3, присоединение к нитрозобензолу № 4, 665
Циклогексиловый радикал, производные фосфористой кислоты, содержащие циклогексиловый радикал № 5, 801

Электронно-микроскопические исследования природных сорбентов № 3, 406
Электронная плотность в кристаллах Mg_2Si № 1, 31
π- — — ,распределение № 2, 367
Электронные спектры поглощения полистирола № 6, 1033
Электроосаждение никеля, влияние переменного тока № 3, 410
Эноляты натрия, стереоизомерные № 1, 78
Этилбензол, каталитическая дегидрогенизация № 4, 592
Этилен, адсорбция на активном угле № 6, 997
— каталитическое окисление на хромите магния № 1, 52
Этиленгликоль, синтез ацеталей № 4, 671
Этиловый спирт, взаимодействие с этиленом № 6, 1075

Этиловой эфир 1-(γ-бромпропил)-циклопентанон-2-карбоновой кислоты-1 № 3, 433
— — 1-(γ-хлорпропил)-циклопентанон-2-карбоновой кислоты-1, № 3, 433
Этилфосфинистая кислота, ее эфиры № 5, 854; № 5,956
1-Этилциклогексадиен-1,3 № 4, 763
Эфиры алкильные β-аминокислот № 4, 696
— алкилтиофосфиновых кислот № 5, 894
— алкилфосфиновых кислот № 5, 889
— аминофосфиновые, новый метод синтеза № 6, 016
— гликольфосфористых кислот № 5, 770
Эфиры метакриловой кислоты, присоединение диалкилфосфористых кислот № 4, 721
— смешанные α-алкилоксипропиленгликольмышьяковистой и триметиленмышьяковистой кислот № 5, 908
— фенил- и алкилфосфинистых кислот № 5, 902
— фосфонмуравьиной кислоты, их диэтиламиды № 5, 847
— фосфористой кислоты, комплексные соединения № 5, 809

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К новым успехом советской химии 993
Б. П. Беринг и В. В. Серпинский. Адсорбция смеси газов. Сообщение 2. Адсорбция этилена и пропилена на активном угле 997
Л. В. Радушкевич. Исследование капиллярной конденсации паров в высокодисперсных системах. Сообщение 1. Расчет капиллярной конденсации вблизи точек контакта соприкасающихся сферических частиц 1008
Е. А. Андреев и Н. Н. Кавтарадзе. Каталитическое окисление фосфористого водорода в широком интервале температур 1021
М. В. Волькенштейн и Н. С. Колодина. Электронные спектры поглощения полистирола и его производных 1033

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и О. В. Ногина. Получение трехххлористых алкоксититанов из четыреххлористого титана и спиртов 1037
О. А. Реутов и Ю. Г. Бундель. Синтез ароматических мышьяковоорганических соединений через арилазокарбоновые соли 1041
В. М. Родионов и А. М. Федорова. Новые данные в области химии пиразолоновых производных 1049
И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, В. А. Руденко, Производные ацетилена. Сообщение 128. Гетероциклические соединения. XXIII. Действие первичных ароматических аминов и α-аминопиридина на винилаллилкетоны. Синтез арилзамещенных γ-пиперидонов и 1-(α-пиридил)-4-пиперидонов 1057
И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, В. А. Руденко. Производные ацетилена. Сообщение 129. Гетероциклические соединения. XXIV. Превращения 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона 1069
Я. Т. Эйдус и И. В. Гусева. О каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Сообщение 9. Взаимодействие метилового и этилового спиртов с этиленом 1075
А. Д. Петров и Е. А. Чернышев. Синтез и свойства тетрапропилметана, тетрабутилметана и тетрагексилсилана 1082
А. Д. Петров, М. А. Чельцова, Е. А. Чернышев. О поведении γ-галоидалкенилов в синтезе Гриньяра — Вюрца 1087
М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова. Исследование ацетиленовых спиртов и гликолей. Сообщение 2. Синтез моно- и диацеталей тетраметилбутиндиола 1094
М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев, Н. Н. Овчинникова. Косвенное винилирование жирных спиртов 1099
К. Т. Порошин. Металлоорганические «биуретовые» комплексы продуктов деструкции белка 1105
В. В. Коршак и С. В. Виноградова. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 52. О взаимодействии макромолекул полиэфира между собой 1109
Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина. По поводу «теории резонанса или мезомерии» 1116

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЕ

А. Ф. Капустинский и Л. И. Барапова. Свободные энергии и теплоты дегидратации кристаллогидратов нитрата и хлорида уранила 1122
А. Д. Петров и В. П. Лаврищев. Синтез кремнеуглеводородов через β-силикогалогениды и литийалкилы 1125
А. Д. Петров и Г. И. Никишин. Синтез и свойства непредельных кремнеуглеводородов 1128
Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова. Строение и некоторые свойства дибензгидрилтиофена 1131

ХРОНИКА

Конференция по химики и физико-химии высокомолекулярных соединений . . 1134
Общее собрание Отделения химических наук АН СССР, посвященное 75-летию со дня рождения акад. А. Е. Арбузова 1138
Заседание комиссии по разработке научного наследия и изданию трудов Д. И. Менделеева 1139

Авторский указатель 1142
Предметный указатель 1144

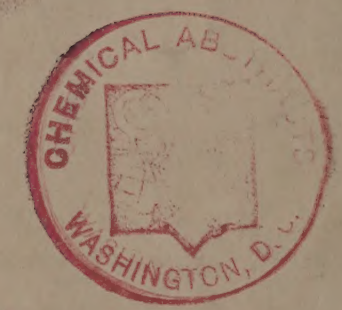
ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР
на 1953 год

Название журналов	Количество номеров в год	Подписная цена в руб.	Название журналов	Количество номеров в год	Подписная цена в руб.
Вестник Академии Наук СССР	12	96	Журнал аналитической химии	6	36
Доклады Академии Наук СССР (без переплета)	36	360	Коллоидный журнал	6	45
Доклады Академии Наук СССР с 6 папками (коленкоровыми, с тиснением) для переплета	36	384	Известия Академии Наук СССР, серия геологическая	6	90
Известия Академии Наук СССР, серия математическая	6	54	Записки Всесоюзного минералогического общества . . .	4	30
Математический сборник . .	6	132	Известия Всесоюзного географического общества	6	63
Прикладная математика и механика	6	72	Почвоведение	12	108
Астрономический журнал . .	6	72	Известия Академии Наук СССР, серия биологическая	6	72
Известия Академии Наук СССР, серия физическая . .	6	72	Журнал общей биологии . .	6	45
Известия Академии Наук СССР, серия географическая	6	54	Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова	6	90
Известия Академии Наук СССР, серия геофизическая	6	54	Успехи современной биологии	6	60
Известия Академии Наук СССР, Отделение технических наук	12	180	Ботанический журнал	6	90
Известия Академии Наук СССР, Отделение химических наук	6	96	Зоологический журнал . . .	6	90
Журнал общей химии	12	180	Микробиология	6	72
Успехи химии	12	96	Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова .	6	72
Журнал физической химии .	12	180	Советская этнография	4	90
Журнал прикладной химии .	12	126	Вестник древней истории . .	4	120
Биохимия	6	72	Известия Академии Наук СССР, Отделение литературы и языка	6	54
			Советское государство и право	12	108
			Природа	12	84
			Вопросы языкознания	6	72

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, ПОЧТАЛЬОНАМИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», В УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ И УЧРЕЖДЕНИЯХ

Т-08785 Подписано к печати 22.XI 1952 г. Тираж 3350 экз. Заказ 690
Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. л. 5 Печ. л. 13,7 Уч.-изд. л. 15,6

2-я типография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 16 руб.